



# Étude du silicium et du germanium sous forme de couche mince en tant qu'électrode négative de (micro)accumulateur lithium-ion

Michel Ulldemolins

## ► To cite this version:

Michel Ulldemolins. Étude du silicium et du germanium sous forme de couche mince en tant qu'électrode négative de (micro)accumulateur lithium-ion. Matériaux. Université de Bordeaux 1, 2013. Français. NNT : 2013BOR14944 . tel-01129147

**HAL Id: tel-01129147**

**<https://theses.hal.science/tel-01129147>**

Submitted on 4 Mar 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives| 4.0 International License

# THÈSE

PRÉSENTÉE À

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

**Par Michel ULLDEMOLINS**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

## **Étude du silicium et du germanium sous forme de couche mince en tant qu'électrode négative de (micro)accumulateur lithium-ion.**

Directeurs de thèse : Brigitte PECQUENARD et Frédéric LE CRAS

Date de soutenance : 10/12/2013

Devant la commission d'examen formée de :

M. MAGLIONE, Mario	Directeur de recherche, CNRS/ICMCB	Président
Mme MONCONDUIT, Laure	Directeur de recherche, CNRS/ ICGM	Rapporteur
M. SADKI, Said	Professeur, UMR SPrAM	Rapporteur
Mme TESSIER Cécile	Ingénieur chercheur, SAFT	Examineur
M. SIMON, Patrice	Professeur, CNRS/ CIRIMAT	Examineur
Mme PECQUENARD, Brigitte	Maitre de conférence (HDR), ENSCPB/ICMCB	Directeur de thèse
M. LE CRAS, Frédéric	Ingénieur chercheur (HDR), CEA/LITEN	Directeur de thèse









# SOMMAIRE

<b>Introduction générale .....</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre 1 : Généralités et état de l'art .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1. Introduction .....</b>	<b>15</b>
<b>1.2. Définitions et principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion .....</b>	<b>15</b>
1.2.1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion .....	15
1.2.2. Définition et spécificités des microaccumulateurs .....	16
1.2.3. Grandeurs caractéristiques des (micro)accumulateurs .....	17
1.2.3.1 <i>Le potentiel</i> .....	17
1.2.3.2 <i>La capacité, le régime, l'énergie et la puissance</i> .....	18
1.2.3.3 <i>Le rendement faradique et le rendement énergétique</i> .....	19
<b>1.3. État de l'art des études menées sur les matériaux d'électrode négative .....</b>	<b>20</b>
1.3.1. Matériaux d'électrode négative utilisés dans les accumulateurs massifs .....	20
1.3.1.1 <i>Intérêt du lithium</i> .....	20
1.3.1.2 <i>Les matériaux carbonés</i> .....	20
1.3.1.3 <i>Alternatives au graphite</i> .....	22
1.3.2. Matériaux d'électrode négative utilisés dans les microbatteries .....	25
1.3.2.1 <i>Limitations à l'utilisation du lithium métallique</i> .....	25
1.3.2.2 <i>Le « Li-free »</i> .....	25
1.3.2.3 <i>Les oxydes de titane</i> .....	26
1.3.2.4 <i>Les matériaux alliés avec le lithium</i> .....	26
1.3.2.5 <i>Oxydes et nitrures</i> .....	27
<b>1.4. Interactions électrode négative / électrolyte liquide .....</b>	<b>28</b>
1.4.1. Rôle et spécificités de l'électrolyte .....	28
1.4.2. Choix des solvants .....	29
1.4.3. Choix du sel de lithium .....	30
1.4.4. La SEI (Solid Electrolyte Interphase) .....	30
1.4.5. Les additifs de passivation .....	33
<b>1.5. État de l'art sur le silicium .....</b>	<b>34</b>
1.5.1. Aspects thermodynamiques et comportement électrochimique .....	34
1.5.1.1 <i>Alliage lithium-silicium</i> .....	34
1.5.1.2 <i>La phase <math>Li_{15}Si_4</math></i> .....	38
1.5.1.3 <i>Aspect cinétique</i> .....	42
1.5.1.4 <i>Mécanismes de lithiation-délithiation du silicium</i> .....	43
1.5.2. Voies d'amélioration du comportement électrochimique .....	51
1.5.2.1 <i>Limitation de la fenêtre de potentiel</i> .....	51
1.5.2.2 <i>Nanostructuration simple</i> .....	51
1.5.2.3 <i>Nanoparticules</i> .....	52
1.5.2.4 <i>Nanofils</i> .....	54
1.5.2.5 <i>Couches minces</i> .....	54
1.5.2.6 <i>Nanostructuration avancée</i> .....	55
1.5.2.7 <i>Dopage</i> .....	56

1.5.2.8 Multi-matériaux .....	57
<b>1.6. Conclusion.....</b>	<b>58</b>
<b>1.7. Références bibliographiques .....</b>	<b>60</b>
<b>Chapitre 2 : L'électrode de silicium .....</b>	<b>69</b>
<b>2.1. Introduction .....</b>	<b>71</b>
<b>2.2. Réalisation des couches minces de silicium .....</b>	<b>71</b>
<b>2.3. Interactions silicium lithié / électrolyte liquide .....</b>	<b>75</b>
2.3.1. État de l'art .....	75
2.3.2. Rendement faradique et capacité irréversible .....	76
2.3.2.1 Définitions.....	76
2.3.2.2 Précision sur la détermination du rendement faradique.....	79
2.3.2.3 Contribution de la cellule de mesure.....	81
2.3.3. Effets du carbonate de vinylène (VC) sur l'interface électrode / électrolyte liquide ....	84
2.3.3.1 Démarche.....	84
2.3.3.2 Caractérisations électrochimiques.....	85
2.3.3.3 Caractérisations de surface .....	87
2.3.3.4 Discussion sur l'évolution de l'interface électrode / électrolyte liquide.....	92
2.3.3.5 Modification de la formulation de l'électrolyte.....	104
2.3.4. Influence de la teneur en VC sur le comportement électrochimique.....	105
2.3.4.1 Caractérisations électrochimiques.....	105
2.3.4.2 Discussion sur l'effet de la teneur en VC.....	107
2.3.5. Étude de l'autodécharge .....	111
2.3.5.1 Qu'est-ce que l'autodécharge ?.....	111
2.3.5.2 Études préliminaires.....	112
2.3.5.3 Protocole expérimental .....	114
2.3.5.4 Résultats .....	115
2.3.5.5 Discussion sur l'autodécharge .....	122
2.3.6. Bilan sur la réactivité du silicium lithié / électrolyte liquide.....	123
<b>2.4. Effet mémoire .....</b>	<b>124</b>
2.4.1. Manifestation.....	124
2.4.2. Phénomènes ou paramètres prépondérants.....	126
2.4.2.1 Fissuration.....	126
2.4.2.2 Potentiel de fin d'insertion .....	126
2.4.2.3 Épaisseur de la couche mince.....	127
2.4.2.4 Durée du floating de potentiel.....	128
2.4.3. Discussion sur l'effet mémoire.....	129
2.4.4. Bilan .....	133
<b>2.5. Conclusion.....</b>	<b>135</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>136</b>

<b>Chapitre 3 : Étude du germanium en film mince en tant qu'électrode négative pour microaccumulateurs Li-ion .....</b>	<b>139</b>
3.1. Introduction .....	141
3.2. État de l'art.....	142
3.3. Synthèse des couches minces de germanium.....	145
3.4. Étude du comportement électrochimique en électrolyte liquide .....	145
3.4.1. Comportement électrochimique .....	146
3.4.1.1 Processus d'insertion/désinsertion .....	146
3.4.1.2 Comportement électrochimique et tenue en cyclage .....	146
3.4.1.3 Autodécharge .....	151
3.4.1.4 Effet mémoire .....	153
3.4.2. Caractérisations physicochimiques .....	156
3.4.2.1 Évolution morphologique .....	156
3.4.2.2 Étude de la SEI par spectroscopie XPS.....	157
3.5. Conclusion.....	159
3.6. Références bibliographiques .....	160
<b>Chapitre 4 : Systèmes multi-matériaux.....</b>	<b>163</b>
4.1. Introduction .....	165
4.2. État de l'art.....	165
4.2.1. Description des systèmes .....	165
4.2.1.1 Choix du matériau .....	166
4.2.1.2 Les différents types d'empilement .....	167
4.2.2. De la difficulté à établir un comparatif entre les différents matériaux .....	167
4.3. Système silicium-cuivre .....	171
4.3.1. Démarche .....	171
4.3.2. Électrodes à composition définie $\text{Si}_{1-x}\text{Cu}_x$ .....	174
4.3.2.1 Mise en œuvre.....	174
4.3.2.2 Caractérisations physico-chimiques.....	175
4.3.2.3 Caractérisations électrochimiques.....	176
4.3.3. Électrodes à gradient de composition.....	185
4.3.3.1 Préparation .....	185
4.3.3.2 Caractérisations chimiques.....	186
4.3.3.3 Caractérisations électrochimiques.....	186
4.4. Conclusion.....	193
4.5. Références bibliographiques .....	194
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>199</b>



## Introduction générale

La maîtrise de l'énergie a été la condition *sine qua non* au développement de notre société telle que nous la connaissons maintenant. L'énergie électrique, de par l'absence de pollution générée lors de son utilisation, s'est rapidement retrouvée au cœur de notre vie quotidienne, et constitue à présent un des piliers de la vie moderne. Un de ces inconvénients est sa difficulté à être stockée, et notamment pour des applications mobiles. Parmi les technologies de stockage existantes, le stockage électrochimique de l'énergie électrique est probablement le plus répandu. Cette technologie comprend les (super)condensateurs et les accumulateurs si l'on ne considère que les systèmes rechargeables. Les premiers sont particulièrement adaptés à une application nécessitant une consommation d'énergie en un temps très court. Les seconds présentent des énergies spécifiques plus importantes mais la délivre sur une durée plus longue. Les accumulateurs trouvent des applications dans un grand nombre de domaines, mobiles ou stationnaires, telles que la gestion d'un réseau de distribution électrique, l'aérospatiale, l'électronique portable, le biomédical, l'alimentation de capteurs autonomes, etc. Le principe de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique repose sur le contrôle de réactions d'oxydoréduction ayant lieu simultanément à l'électrode positive et l'électrode négative, générant spontanément une circulation d'électrons dans le circuit extérieur lors de la décharge. Parmi les technologies existantes, les accumulateurs lithium-ion (Li-ion) supplantent leurs homologues (plomb-acide, nickel-cadmium, et nickel-métal hydrure) en terme d'énergie spécifique, et sont donc privilégiés pour des applications mobiles où le poids et/ou le volume sont des critères primordiaux. Depuis 1991, date à laquelle Sony® et Moly Energy® ont commercialisé les premiers accumulateurs Li-ion, les améliorations réalisées en termes de capacité et de cyclabilité permettent maintenant de faire renaître le concept de la voiture tout électrique. Cependant, les énergies spécifiques de ces accumulateurs constituent un frein à de nombreuses applications. Ainsi, l'autonomie réelle (de l'ordre de 150 km) des véhicules électriques grand public mis récemment sur le marché rend frileux bon nombre d'acheteurs, bien que ces véhicules ne soient pas conçus pour une utilisation similaire à leurs homologues thermiques. Les smartphones, de par leur conception (taille de l'écran, puissance de calcul, connectivité, etc.), nécessitent une quantité d'énergie conséquente, diminuant fortement leur autonomie par rapport aux téléphones portables classiques. Certains secteurs industriels sont également demandeurs d'accumulateurs à haute densité d'énergie, tels que le secteur de l'aérospatial, le secteur du transport en général, la défense, etc.

Les progrès réalisés jusqu'à présent ont permis d'augmenter significativement la densité d'énergie des accumulateurs Li-ion. Les premiers accumulateurs Li-ion étaient composés d'une électrode positive de  $\text{LiCoO}_2$  ( $145 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) et d'une électrode négative de graphite ( $372 \text{ mAh.g}^{-1}$ ). Les recherches se sont donc principalement concentrées sur l'électrode positive en raison du déséquilibre de capacité entre les deux électrodes. De nouveaux matériaux tels que les NMC ( $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ) permettent d'attendre des capacités de l'ordre de  $180 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour

des tensions de fonctionnement comprises entre 3 et 4,3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , comparables à celles de  $\text{LiCoO}_2$ . De gros efforts ont également été réalisés sur la formulation des électrodes ainsi que la composition de l'électrolyte. Ces recherches se poursuivent, mais les limites théoriques des matériaux actifs tendent à être atteintes. La recherche de nouveaux matériaux d'électrode à forte densité d'énergie s'avère donc nécessaire pour rendre les accumulateurs plus performants. Du côté de l'électrode positive, les recherches les plus prometteuses concernent les oxydes lamellaires enrichis en lithium et en manganèse. Du côté de l'électrode négative, les éléments capables de former des alliages binaires avec le lithium ont généré beaucoup d'enthousiasme de la part de la communauté scientifique, tant académique qu'industrielle, depuis le début des années 2000. Ceci s'explique principalement par leurs capacités spécifiques théoriques généralement supérieures à  $1000 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Parmi ces éléments, le silicium fait partie des matériaux les plus étudiés du fait de sa forte capacité massique ( $3579 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) et volumique ( $8,34 \text{ Ah.cm}^{-3}$ ) associée à un potentiel de fonctionnement inférieur à 1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Mais malgré un effort de recherche soutenu, et une multitude d'annonces de la part des industriels, force est de constater qu'aucune commercialisation n'a vu le jour jusqu'à présent. Le verrou généralement avancé est lié aux fortes variations volumiques que subit le silicium lors des cycles d'insertion et d'extraction du lithium (de l'ordre de 300 %), entraînant l'isolation électronique de la matière active. Plusieurs stratégies se sont donc concentrées sur la limitation de ces effets par le choix d'une formulation adaptée (nature et proportion des liants et des charges), la nanostructuration des particules actives, ou encore le couplage du silicium avec d'autres matériaux. La plupart de ces techniques améliore effectivement la cyclabilité des électrodes à base de silicium, mais un problème majeur est généralement passé sous silence : la réactivité du silicium lithié vis-à-vis des électrolytes organiques à base de carbonates, se traduisant par un mauvais rendement faradique.

Ce problème de réactivité ne se pose pas dans des systèmes tout solide tels que les microaccumulateurs, où le silicium (entre autres) se révèle être également un candidat potentiel pour répondre à un besoin industriel précis. Les microaccumulateurs sont constitués d'un empilement d'une dizaine de couches minces, dont trois sont actives (électrode positive, électrolyte, électrode négative), les autres étant des couches protectrices, isolantes, ou servant de collecteur de courant. D'une épaisseur de 10 à 25  $\mu\text{m}$ , et d'une aire variant de quelques  $\text{mm}^2$  à quelques  $\text{cm}^2$ , leur fonctionnement est identique à celui d'un accumulateur classique, à la différence que l'électrolyte utilisé est solide. Les microaccumulateurs sont plus adaptés que les accumulateurs à des applications ne nécessitant qu'une quantité très faible d'énergie et ayant de fortes contraintes technologiques quant au volume occupé, telles que l'alimentation de MEMS (Micro ElectroMechanical Systems), d'horloges à temps réel, d'étiquettes intelligentes, de dispositifs biomédicaux, de cartes à puces sécurisées, etc. Actuellement, l'électrode négative des microaccumulateurs est composée d'une couche mince de lithium métallique préparée par évaporation thermique. Or pour de nombreuses applications, le microaccumulateur doit être considéré comme un composant électronique classique et doit ainsi être compatible avec un procédé de brasure à refusion (*solder-reflow*) qui est le procédé couramment utilisé en microélectronique pour réaliser la soudure des composants sur le circuit imprimé. Ce procédé

impose un passage à 260°C durant quelques secondes, ce qui rend incompatible le lithium dont la température de fusion est de 181°C. Le remplacement du lithium métallique par du graphite n'est pas envisageable en couches minces aux températures compatibles avec le procédé. En revanche, les matériaux alliés avec le lithium, silicium en tête, peuvent largement supporter les contraintes de températures imposées par le solder-reflow ( $T_{\text{fusionSi}} > 1400^\circ\text{C}$ ) et des couches minces de ces matériaux peuvent facilement être réalisées par un procédé couramment utilisé en microélectronique, tel que la pulvérisation cathodique. Parmi les autres matériaux envisageables, le germanium a montré des résultats prometteurs.

Les électrodes étudiées au cours de ces recherches ont été exclusivement mises en œuvre sous forme de couches minces. Ainsi, en étudiant le matériau seul, nous avons pu nous affranchir des interactions avec les charges et autres liants qui rendent le système encore plus complexe. Ces travaux ont donc pour objectif d'améliorer la compréhension de ces systèmes, de mettre en évidence des verrous technologiques et de proposer des voies d'amélioration.

Ce manuscrit se divise en quatre chapitres.

Le premier chapitre propose un état de l'art sur l'évolution des technologies d'électrodes négatives pour accumulateurs et microaccumulateurs Li-ion et des interactions entre les électrodes négatives et l'électrolyte liquide. Une partie plus spécifiquement dédiée au silicium aborde les connaissances actuelles sur les mécanismes de lithiation / délithiation du silicium, ainsi que sur les voies d'amélioration envisagées.

Le deuxième chapitre se focalise spécifiquement sur le comportement électrochimique du silicium en présence d'un électrolyte liquide. Dans un premier temps, une étude des mécanismes d'action d'un additif de passivation (le carbonate de vinylène, ou VC) sur l'interface électrode / électrolyte est présentée. Dans un second temps, nous avons souhaité mettre en évidence les problèmes associés à la réactivité du silicium lithié en présence de l'électrolyte liquide tout en déterminant les paramètres prépondérants associés à ces phénomènes. Enfin, nous avons mis en évidence et étudié pour la première fois un comportement analogue à l'effet mémoire observé dans les accumulateurs au nickel.

Le troisième chapitre a pour objectif d'évaluer les performances et les caractéristiques du germanium en vue d'une application en tant qu'électrode négative pour les microaccumulateurs. Alors que les mécanismes de lithiation / délithiation sont similaires pour le silicium et le germanium, ce dernier présente une cyclabilité améliorée par rapport au silicium. Nous avons donc cherché à déterminer l'origine de la bonne cyclabilité de ce matériau.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre propose une mise en œuvre originale de couches minces et de cuivre nanostructurées, dans le but de limiter les pertes irréversibles associées à la décohésion électronique de la matière active. Cette étude est également l'occasion de mettre en évidence une modification notable de certaines propriétés du silicium lorsque celui-ci est couplé avec du cuivre.





# **Chapitre 1 : Généralités et état de l'art**

<b>1.1. Introduction .....</b>	<b>15</b>
<b>1.2. Définitions et principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion .....</b>	<b>15</b>
1.2.1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion .....	15
1.2.2. Définition et spécificités des microaccumulateurs .....	16
1.2.3. Grandeurs caractéristiques des (micro)accumulateurs .....	17
1.2.3.1 <i>Le potentiel</i> .....	17
1.2.3.2 <i>La capacité, le régime, l'énergie et la puissance</i> .....	18
1.2.3.3 <i>Le rendement faradique et le rendement énergétique</i> .....	19
<b>1.3. État de l'art des études menées sur les matériaux d'électrode négative .....</b>	<b>20</b>
1.3.1. Matériaux d'électrode négative utilisés dans les accumulateurs massifs .....	20
1.3.1.1 <i>Intérêt du lithium</i> .....	20
1.3.1.2 <i>Les matériaux carbonés</i> .....	20
1.3.1.3 <i>Alternatives au graphite</i> .....	22
1.3.2. Matériaux d'électrode négative utilisés dans les microbatteries .....	25
1.3.2.1 <i>Limitations à l'utilisation du lithium métallique</i> .....	25
1.3.2.2 <i>Le « Li-free »</i> .....	25
1.3.2.3 <i>Les oxydes de titane</i> .....	26
1.3.2.4 <i>Les matériaux alliés avec le lithium</i> .....	26
1.3.2.5 <i>Oxydes et nitrures</i> .....	27
<b>1.4. Interactions électrode négative / électrolyte liquide .....</b>	<b>28</b>
1.4.1. Rôle et spécificités de l'électrolyte .....	28
1.4.2. Choix des solvants .....	29
1.4.3. Choix du sel de lithium .....	30
1.4.4. La SEI (Solid Electrolyte Interphase) .....	30
1.4.5. Les additifs de passivation .....	33
<b>1.5. État de l'art sur le silicium .....</b>	<b>34</b>
1.5.1. Aspects thermodynamiques et comportement électrochimique .....	34
1.5.1.1 <i>Alliage lithium-silicium</i> .....	34
1.5.1.2 <i>La phase <math>Li_{15}Si_4</math></i> .....	38
1.5.1.3 <i>Aspect cinétique</i> .....	42
1.5.1.4 <i>Mécanismes de lithiation-délithiation du silicium</i> .....	43
1.5.2. Voies d'amélioration du comportement électrochimique .....	51
1.5.2.1 <i>Limitation de la fenêtre de potentiel</i> .....	51
1.5.2.2 <i>Nanostructuration simple</i> .....	51
1.5.2.3 <i>Nanoparticules</i> .....	52
1.5.2.4 <i>Nanofils</i> .....	54
1.5.2.5 <i>Couches minces</i> .....	54
1.5.2.6 <i>Nanostructuration avancée</i> .....	55
1.5.2.7 <i>Dopage</i> .....	56
1.5.2.8 <i>Multi-matériaux</i> .....	57
<b>1.6. Conclusion .....</b>	<b>58</b>
<b>1.7. Références bibliographiques .....</b>	<b>60</b>



## 1.1. Introduction

Ce premier chapitre rappelle, dans un premier temps, des généralités sur les accumulateurs. Par la suite, l'état de l'art proposé se divise en 3 parties principales. Dans la première partie sont détaillées les évolutions technologiques des électrodes négatives dans les accumulateurs et microbatteries. La deuxième partie est dédiée aux interactions électrode négative / électrolyte liquide, dont la maîtrise est indispensable au bon fonctionnement de ces systèmes. Enfin, la troisième se concentre exclusivement sur les recherches effectuées sur le silicium en vue d'une application dans les accumulateurs Li-ion. Cette troisième partie aborde les études fondamentales réalisées sur ce matériau pour comprendre son comportement, ainsi que les voies d'amélioration visées pour pallier à ses limitations.

## 1.2. Définitions et principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion

### 1.2.1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion

Comme tout accumulateur électrochimique, un accumulateur Li-ion est un dispositif permettant de convertir réversiblement l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique. Cette conversion est rendue possible par le contrôle de réactions d'oxydo-réduction ayant lieu au sein des matériaux actifs simultanément à l'électrode positive et à l'électrode négative. Ces deux électrodes sont séparées par un électrolyte qui a pour fonction d'assurer une continuité électrochimique par la conduction d'ions, tout en étant isolant électronique.

Dans le cas des accumulateurs dits « Li-ion », l'ion  $\text{Li}^+$  est au cœur des réactions électrochimiques ayant lieu lors de la charge et de la décharge (Figure 1.1). Les deux électrodes sont composées de matériaux capables d'insérer réversiblement des ions  $\text{Li}^+$ . Au moins une de ces deux électrodes doit impérativement être initialement lithiée, et constitue la source de lithium de l'accumulateur. En pratique, l'électrode positive joue généralement ce rôle de source de lithium.

Lors de la charge, le matériau actif d'électrode positive s'oxyde, entraînant la libération d'électrons dans le circuit extérieur et d'ions  $\text{Li}^+$  dans l'électrolyte. Dans le même temps le matériau actif d'électrode négative se réduit en récupérant des électrons et des ions  $\text{Li}^+$ . L'inverse se produit lors de la décharge.

En pratique, les matériaux actifs sont déposés sur des collecteurs de courant métalliques permettant un transfert électronique avec l'extérieur de l'accumulateur. Un séparateur (généralement un polymère poreux) assure également l'isolation électronique entre les deux électrodes au sein du système.

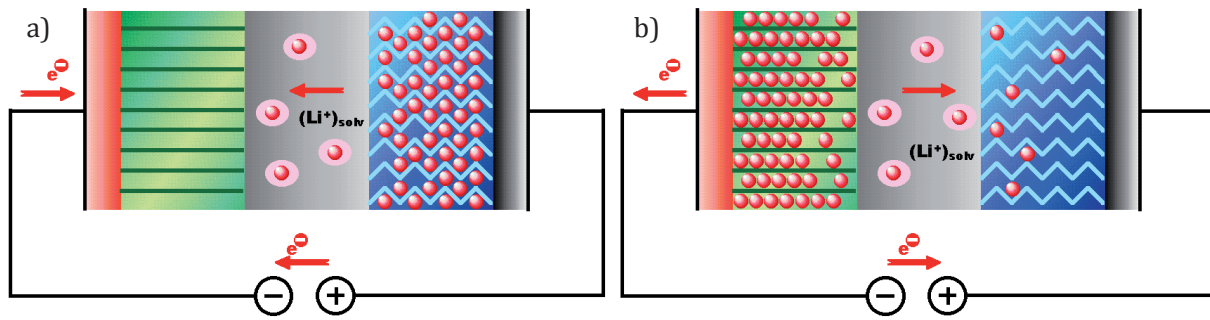


Figure 1.1 : Illustration du principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion, (a) en charge (à l'état déchargé) et (b) en décharge (à l'état chargé).

Il convient de rappeler que le terme « batterie » s'applique à un assemblage de plusieurs accumulateurs (en série et/ou en parallèle). Certaines confusions peuvent être induites par le terme anglais « battery » qui désigne, sans distinction, une pile, un accumulateur ou une batterie.

### 1.2.2. Définition et spécificités des microaccumulateurs

Le principe de fonctionnement des microaccumulateurs est identique à celui des accumulateurs classiques. Les microaccumulateurs sont constituées d'un empilement d'une dizaine de couches minces, dont trois sont actives (électrode positive, électrolyte, électrode négative), les autres étant des couches protectrices, isolantes, ou servant de collecteur de courant (Figure 1.2). L'épaisseur totale du microaccumulateur est généralement de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  (encapsulation non comprise), pour une surface allant du  $\text{cm}^2$  au  $\text{mm}^2$ .

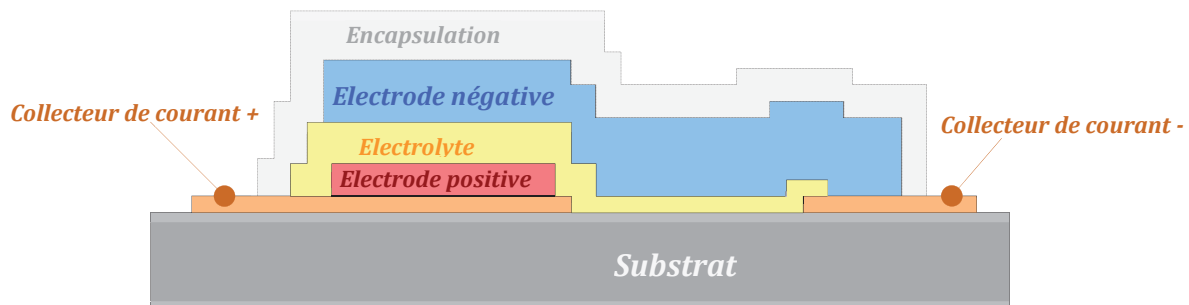


Figure 1.2 : Schéma d'un microaccumulateur.

Ces couches sont réalisées par des dépôts successifs sur un substrat souple (support polymère) ou rigide (wafer de silicium), via des techniques de dépôt sous vide telles que l'évaporation sous vide (pour les électrodes négatives de lithium), la pulvérisation cathodique (sputtering) ou la CVD (Chemical Vapor Deposition) (Figure 1.3). De par la nature fortement hygroscopique des matériaux déposés, une encapsulation (constituée de polymères ou de matériaux inorganiques, et de films métalliques) est réalisée afin d'isoler le système de l'atmosphère.

La principale spécificité des microbatteries est l'utilisation d'un électrolyte solide. Ce dernier présente l'avantage d'être très stable chimiquement au contact des matériaux actifs, et prévient naturellement tout risque de fuite. Cependant, l'électrolyte solide limite les

performances de la microbatterie du fait d'une conductivité ionique 1000 fois plus faible ( $\sim 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ) que celle d'un électrolyte liquide, associée à une énergie d'activation élevée ( $\sim 0,6\text{-}0,5 \text{ eV}$ ). Cette faible conductivité ionique est en partie compensée par sa faible épaisseur ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), conduisant à une résistance de l'ordre de  $100 \Omega.\text{cm}^2$ , qui est tout à fait compatible avec les valeurs de densité de courant en régime permanent généralement utilisées, comprises entre  $10$  et  $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$ , mais également avec des pics de courant de quelques  $\text{mA.cm}^{-2}$ .

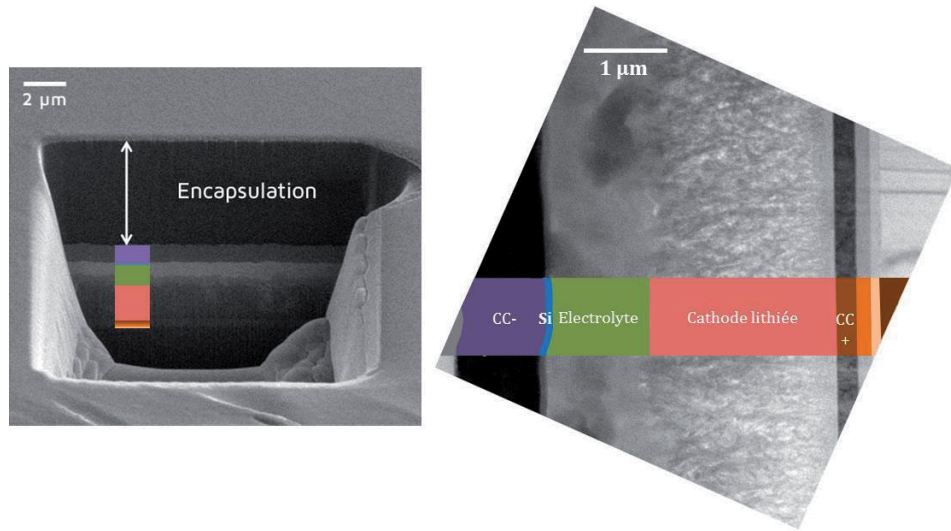


Figure 1.3 : Vues MEB en section de coupes FIB (Focused Ion Beam) d'une microbatterie<sup>[1]</sup>

### 1.2.3. Grandeurs caractéristiques des (micro)accumulateurs

#### 1.2.3.1 Le potentiel

Le potentiel d'équilibre d'une électrode (exprimée en Volts) est une grandeur thermodynamique intensive définie par l'équilibre électrochimique d'un couple redox à l'interface électrode / électrolyte. Il traduit la facilité qu'ont les électrons de se libérer du matériau par le biais d'une réaction redox. Ce potentiel est donné par rapport à une référence. Dans la suite de ce manuscrit, le potentiel est exprimé par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ( $-3,04 \text{ V/ENH}$ ).

Au sein d'une cellule électrochimique à l'équilibre thermodynamique, la force électromotrice ( $U_{\text{eq}}$ ) représente la différence de potentiel entre l'électrode positive ( $U_+$ ) et l'électrode négative ( $U_-$ ). Lorsque l'accumulateur est branché à un circuit extérieur (d'impédance finie), le potentiel de fonctionnement sera plus faible que la force électromotrice du fait de la présence de phénomènes résistifs le long de la chaîne électrochimique. Ainsi :

$$U = U_+ - (\eta_+^{\text{act}} + \eta_+^{\text{conc}}) - U_- - (\eta_-^{\text{act}} + \eta_-^{\text{conc}}) - iR_t \quad (1.1)$$

où : -  $U$  est le potentiel de fonctionnement

-  $\eta_+^{\text{act}}$  et  $\eta_-^{\text{act}}$  sont les polarisations d'activation (liées au transfert de charge) à l'électrode positive et à l'électrode négative, respectivement

-  $\eta_{+}^{\text{conc}}$  et  $\eta_{-}^{\text{conc}}$  sont les polarisations de concentration (liées à la diffusion des espèces électroactives dans l'électrolyte, et éventuellement dans le matériau d'électrode) à l'électrode positive et à l'électrode négative, respectivement

-  $i$  est le courant appliqué

-  $R_t$  la résistance électrique associée aux transports électroniques et ioniques (somme des résistances électroniques des électrodes, de la contribution de l'électrolyte, des contacts entre les électrodes et les collecteurs de courant, ainsi qu'entre ces derniers et le circuit extérieur).

### 1.2.3.2 La capacité, le régime, l'énergie et la puissance

La capacité ( $Q$ , en Ah) permet d'exprimer la quantité d'énergie électrique fournie ou récupérée par le système et est donnée par la relation de Faraday :

$$Q = \int_0^t i(t) \cdot dt \quad (1.2)$$

où  $i$  (en A) est le courant traversant le système et  $t$  la durée en heure du passage du courant. À partir du nombre de moles d'électrons théoriquement insérés par unité formulaire dans le matériau hôte (souvent assimilé au nombre d'ions  $\text{Li}^+$  insérés par mole de matériau actif), il est possible de calculer la valeur théorique de la capacité massique ( $Q_m^{\text{th}}$ , en  $\text{Ah.g}^{-1}$ ) à l'aide de la relation suivante :

$$Q_m^{\text{th}} = \frac{F \cdot \Delta x}{3600 \cdot M} \quad (1.3)$$

où  $F$  est la constante de Faraday ( $96485 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $M$  la masse molaire du matériau actif ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) et  $\Delta x$  le nombre de mole d'électrons insérés par mole de matériau. Ainsi, pour un  $\Delta x$  donné, plus la masse molaire du matériau sera faible, plus grande sera capacité massique théorique. La capacité théorique volumique ( $Q_v^{\text{th}}$ , en  $\text{Ah.cm}^{-3}$ ) se déduit en multipliant la capacité massique théorique par la masse volumique ( $\rho$ , en  $\text{g.cm}^{-3}$ ) du matériau considéré :

$$Q_v^{\text{th}} = Q_m^{\text{th}} \times \rho \quad (1.4)$$

Du fait des faibles dimensions des microaccumulateurs, la capacité volumique s'exprime généralement en  $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ .

Le régime indique une valeur de courant associée à la capacité théorique massique. Il est noté  $X \text{ C}$ . Le temps (en heure) nécessaire pour atteindre la capacité théorique massique lors d'une étape de charge ou décharge vaut  $1/X$  tel que :

$$\frac{i}{X} = Q_m^{\text{th}} \quad (1.5)$$

Le régime est généralement associé aux accumulateurs et batteries. Dans le cas des microaccumulateurs, la notion de courant surfacique (généralement en  $\mu\text{A.cm}^{-2}$  afin de s'adapter aux dimensions pratiques) est plus courante.

L'énergie (**E**, exprimé en Wh) tient compte du potentiel  $U$  au cours de l'étape de charge ou de décharge, tel que :

$$E = \int_0^t U(t).i(t).dt \quad (1.6)$$

Enfin, la puissance (**W**, exprimé en W) traduit la capacité d'un accumulateur (ou d'une batterie) à délivrer de l'énergie en un temps donné, tel que :

$$W = \frac{\int_{t_1}^{t_2} U(t).i(t).dt}{t_2 - t_1} \quad (1.7)$$

Les valeurs d'énergie et de puissance peuvent également être exprimées par unité de masse ou de volume, ce qui permet de comparer, à masse ou à volume équivalent, les performances de différents systèmes électrochimiques.

### 1.2.3.3 Le rendement faradique et le rendement énergétique

Le rendement faradique ( $\eta$ , sans unité) d'un système électrochimique est généralement associé à la réversibilité en capacité en tant que source et générateur. Il se définit par :

$$\eta = \frac{\text{Capacité rendue}}{\text{Capacité fournie}} \quad (1.8)$$

Les termes « rendue » et « fournie » sont subjectifs et s'adaptent au système étudié. Dans le cas d'un accumulateur et/ou d'une batterie, la capacité rendue est associée à la capacité déchargée, et la capacité fournie, à la capacité chargée. Dans le cas d'une « demi-pile », c'est-à-dire lorsqu'une électrode est étudiée seule face à une référence de lithium, cela dépend de l'électrode. Dans le cas d'une électrode positive, la convention est identique à celle d'un accumulateur classique, le lithium jouant le rôle d'électrode négative. Dans le cas d'une électrode de type négatif étudiée face à une électrode de lithium, l'électrode négative du système complet devient, une électrode positive au sein de la demi-pile. Ainsi, sa décharge est associée à sa réduction (récupération d'ions  $\text{Li}^+$  et d'électrons), alors que sa charge est associée à son oxydation (libération d'ions  $\text{Li}^+$  et d'électrons). Cependant, la capacité rendue est associée à sa capacité chargée, alors que la capacité fournie, à la capacité déchargée lorsque elle est utilisée au sein d'un accumulateur face une électrode positive.

Le rendement énergétique ( $\eta_e$ , sans unité) d'un système électrochimique est définit par :

$$\eta_e = \frac{\text{Énergie rendue}}{\text{Énergie fournie}} \quad (1.9)$$



Les termes « rendue » et « fournie » suivent la même logique que celle explicitée pour le rendement faradique. Pour un système électrochimique donné, il est possible (et même obligatoire) d'obtenir un rendement énergétique inférieur à 1 associé à un rendement faradique égal à 1. Ceci vient du fait que, contrairement au rendement faradique, le rendement énergétique prend en compte le potentiel de fonctionnement du système électrochimique. Or l'équation 1.1 met clairement en évidence la dépendance du potentiel de fonctionnement avec le courant. Les polarisations d'activation et de concentration ont un effet néfaste sur le rendement énergétique.

### 1.3. État de l'art des études menées sur les matériaux d'électrode négative

#### 1.3.1. Matériaux d'électrode négative utilisés dans les accumulateurs massifs

##### 1.3.1.1 *Intérêt du lithium*

L'intérêt porté au lithium métallique pour une application d'électrode négative résulte du fait qu'il s'agit du métal le plus électronégatif ( $-3,04 \text{ V/ENH}$ ) permettant la réalisation d'accumulateurs fonctionnant à haut potentiel. Son faible rayon ionique facilite sa diffusion. De plus, de nombreux matériaux sont susceptibles d'insérer et désinsérer réversiblement cet ion. Par contre, son caractère très réducteur restreint le choix d'un électrolyte liquide stable à ces potentiels. Cependant, plusieurs composés tels que les carbonates d'alkyl se sont révélés être stables en contact avec le lithium, bien que ce dernier ait un potentiel en deçà des potentiels de stabilité de ces solvants<sup>[2]</sup>. Ce phénomène a été expliqué par la formation d'une couche passivante et relativement stable à la surface du lithium, résultant de la dégradation de ces solvants à son contact. Malgré cela le lithium métallique s'est avéré inadapté à une utilisation dans les systèmes rechargeables utilisant un électrolyte liquide, en étant à l'origine de défaillances accidentelles: lors de la recharge, le lithium métallique se redépote sous forme divisée (dendrites) du fait de l'absence de gradient de composition/de potentiel et de l'absence 'd'opposition mécanique' de la part de l'électrolyte. D'une part, ceci conduit progressivement à la transformation du feuillard dense initial en une mousse de lithium au fur et à mesure du cyclage, et d'autre part, ceci peut engendrer des courts-circuits et des échauffements locaux lorsque ces dendrites<sup>[3]</sup> entrent en contact avec l'électrode positive. Lorsque ces deux conditions sont réunies, un emballement thermique est susceptible de se produire, attisé par la forte réactivité chimique du lithium et sa fusion dès  $181^\circ\text{C}$ .

##### 1.3.1.2 *Les matériaux carbonés*

Afin de s'affranchir de la présence de lithium métallique dans l'accumulateur, les recherches se sont orientées vers un matériau d'intercalation (ou d'insertion), travaillant à bas potentiel. Les résultats les plus probants en matière d'électrode négative ont été obtenus avec des composés carbonés, et notamment le graphite qui possède une capacité massique de  $372 \text{ mAh.g}^{-1}$ . La Figure 1.4 montre le comportement électrochimique de plusieurs composés carbonés et justifie l'intérêt que les industriels ont porté sur le graphite.

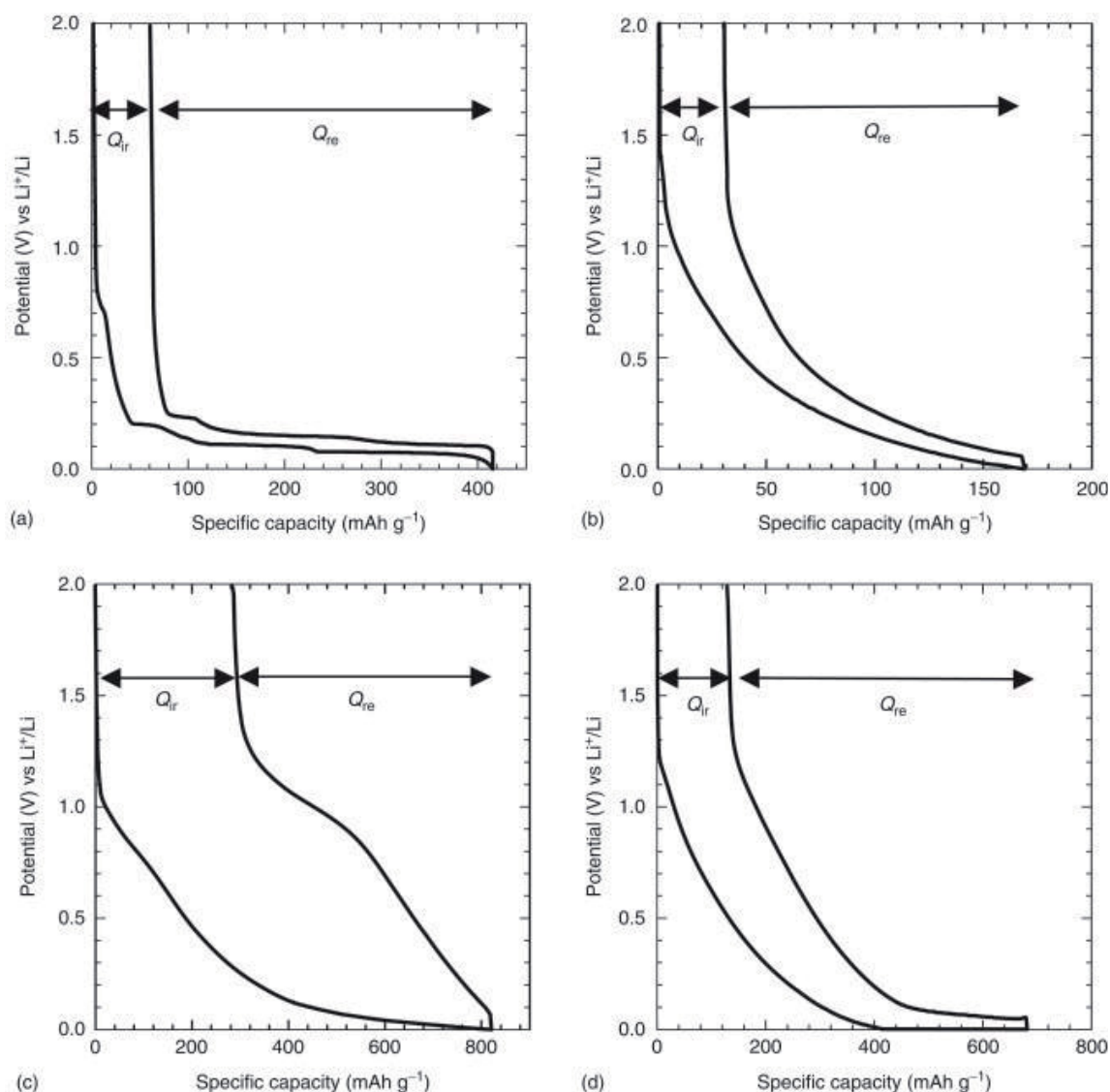


Figure 1.4 : Premier cycle électrochimique de plusieurs composés carbonés, dans un électrolyte composé de 1 M  $\text{LiClO}_4$  dans un mélange EC/DEC (1/1 v/v) : a) graphite, b) « soft carbon » (traité à  $1800^\circ\text{C}$ ), c) « soft carbon » (traité à  $700^\circ\text{C}$ ), d) « hard carbon ». [4]

Cependant, ces matériaux nécessitent d'être couplés à une électrode positive lithiée, ce qui n'était pas le cas du lithium métallique. Le premier accumulateur Li-ion commercialisé en 1991 par SONY® a ainsi été réalisé avec le couple  $\text{LiCoO}_2$  (électrode positive)/ coke (électrode négative).

Malgré son faible potentiel de travail ( $\approx 0,1 \text{ V/Li}^+/\text{Li}$ ), inférieur aux limites de stabilité en tension des principaux constituants de l'électrolyte, l'utilisation du graphite avec un électrolyte liquide à base de carbonates d'alkyl est rendu possible par la formation d'une couche de passivation à la surface de l'électrode (nommée SEI, pour Solid Electrolyte Interphase), de la même manière que pour le lithium métallique. Cependant, à la différence de ce dernier, les ions  $\text{Li}^+$  ne sont pas réduits pour former du lithium, mais intercalés entre les feuillets de graphène, jusqu'à la composition globale  $\text{LiC}_6$ . De plus, cette SEI est conductrice des ions  $\text{Li}^+$  tout en étant imperméable à l'électrolyte et isolante électronique. Il convient tout de même de préciser que ces bonnes propriétés ont été obtenues à la suite de nombreuses recherches, notamment

concernant la formulation des électrolytes, ainsi que de l'étape de formation en début de vie de l'accumulateur<sup>[2]</sup>. Ceci est également rendu possible par le fait que le graphite ne subit que de faibles variations volumiques. Cette problématique sera développée lors du deuxième chapitre.

Depuis, alors que de nombreuses améliorations ont été réalisées à l'électrode positive, notamment en termes de coût, de capacité, d'énergie ou encore de sécurité<sup>[5]</sup>, l'électrode négative n'a que peu évolué, et la grande majorité des accumulateurs Li-ion actuels utilisent toujours du graphite. Dès lors, les gains en densité d'énergie obtenus lors de ces dernières années proviennent principalement des évolutions réalisées sur la mise en œuvre de ces accumulateurs (équilibrage, formulation d'électrode, qualité et morphologie des matériaux actifs, grammage, composition de l'électrolyte, collecteurs de courant, packaging, etc.). Cependant, les gains obtenus sont, à terme, inévitablement limités par les matériaux actifs. Les études se sont donc concentrées sur la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes, et notamment d'alternative au graphite.

### 1.3.1.3 Alternatives au graphite

Parmi ces alternatives, il est possible de citer le titanate de lithium,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ <sup>[6]</sup>, dont la structure spinelle lui confère de bonnes propriétés de conduction ionique du lithium ( $\approx 2.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  <sup>[7]</sup>), ainsi qu'une grande stabilité structurale et peu de variations volumiques ('zero-strain material'). Cependant, sa faible capacité spécifique ( $175 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) associée à un potentiel de fonctionnement élevé (plateau biphasé autour de  $1,55 \text{ V/Li}^+/\text{Li}$ ) limite son application à des systèmes de puissance, sous réserve d'une mise en œuvre et d'une formulation adaptées.

La principale avancée en matière d'électrode négative s'est concrétisée en 2005, avec la commercialisation par SONY® d'un accumulateur dont l'électrode négative est un alliage Sn-Co dans une matrice de carbone<sup>[8]</sup>, donnée pour avoir une capacité volumique 50 % supérieure à celle du graphite. Ce nouvel accumulateur, nommé Nexelion®, est vendu pour avoir une capacité volumique globale supérieure de 30 % par rapport aux accumulateurs standards avec du graphite, ce qui semble avoir été confirmé par une étude réalisée par la RDECOM (U.S. Army Research, Development and Engineering Command)<sup>[9, 10]</sup>. Cependant, ce gain est rendu possible grâce aux améliorations réalisées sur les deux électrodes. De plus, bien que la capacité des accumulateurs Nexelion® soit initialement supérieure à celle des accumulateurs à base de graphite, leur cyclabilité est moindre avec une perte de 10 % de la capacité initiale en une centaine de cycles<sup>[10]</sup>, alors qu'un cahier des charges standard impose de maintenir au moins 80 % de la capacité initiale après 500 cycles. Enfin, aucune étude ou communiqué n'indique les grammages employés par rapport à la référence mentionnée. Il est donc difficile de déterminer d'où provient cette amélioration de capacité.

L'étain utilisé par SONY®, fait partie d'une famille bien particulière de matériaux pouvant former des alliages avec le lithium. Ces matériaux sont largement étudiés depuis le début des années 2000 car ils sont capables de réagir avec une grande quantité de lithium, donnant lieu à

des capacités spécifiques théoriques très élevées. La Figure 1.5 compare certains de ces matériaux<sup>[11]</sup>.

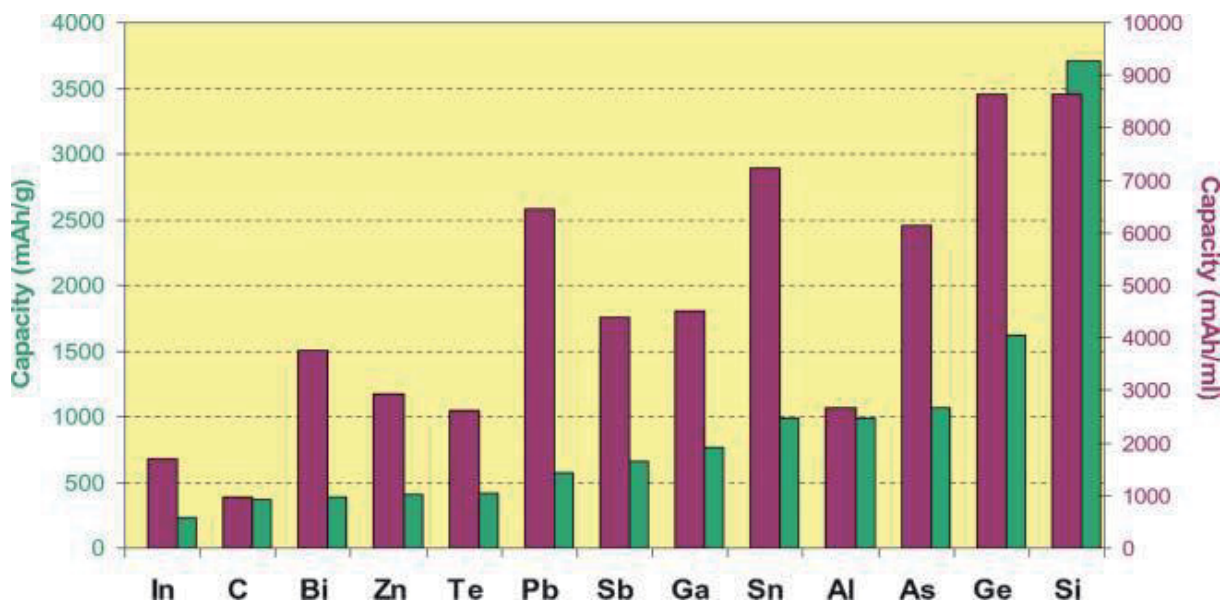


Figure 1.5 : Capacités massiques (en vert) et volumiques (en bordeaux) de différents matériaux alliés avec le Li<sup>[11]</sup>, correspondant à la réaction  $x\text{Li} + \text{M} \rightarrow \text{Li}_x\text{M}$ . Le graphite fait office de référence.

Bien que non-exhaustive, cette liste donne une vision nette des gains que peuvent apporter ces alliages en termes de capacité par rapport au graphite. Il serait possible d'y ajouter l'or et l'argent qui sont également capables de former des alliages avec le lithium à température ambiante. Cependant, dans l'hypothèse d'une exploitation industrielle, une majorité d'entre eux peut être écartée de par leur toxicité ou leur coût. Parmi les candidats potentiellement intéressants, il est possible de citer l'aluminium (2235 mAh.g<sup>-1</sup> ou 603 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup> pour Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>, ou bien 993 mAh.g<sup>-1</sup> ou 268 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup> pour LiAl), l'étain (960 mAh.g<sup>-1</sup> ou 700 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup> pour Li<sub>17</sub>Sn<sub>4</sub>), ou encore le silicium (3579 mAh.g<sup>-1</sup> ou 834 μAh.cm<sup>-2</sup>.μm<sup>-1</sup>, pour Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>).

Les matériaux d'électrode négative mentionnés présentent une capacité bien supérieure à celle du graphite (de 2 à 10 fois), expliquant à elle seule le fort engouement de la communauté scientifique et des industriels pour ces matériaux. Toutefois, il convient de minimiser ces gains en pratique dans un accumulateur complet. En effet, la capacité massique de l'ensemble de la matière active ( $q^*$ ) peut se calculer aisément à partir des capacités massiques de l'électrode positive ( $q_c$ ) et négative ( $q_a$ ) par l'expression suivante :

$$q^* = \frac{q_a \cdot q_c}{q_a + q_c}$$

Il est alors possible de déterminer le gain en capacité massique d'un accumulateur qu'il est possible d'obtenir via le remplacement d'une électrode de graphite par une électrode négative de plus forte capacité massique (Figure 1.6).

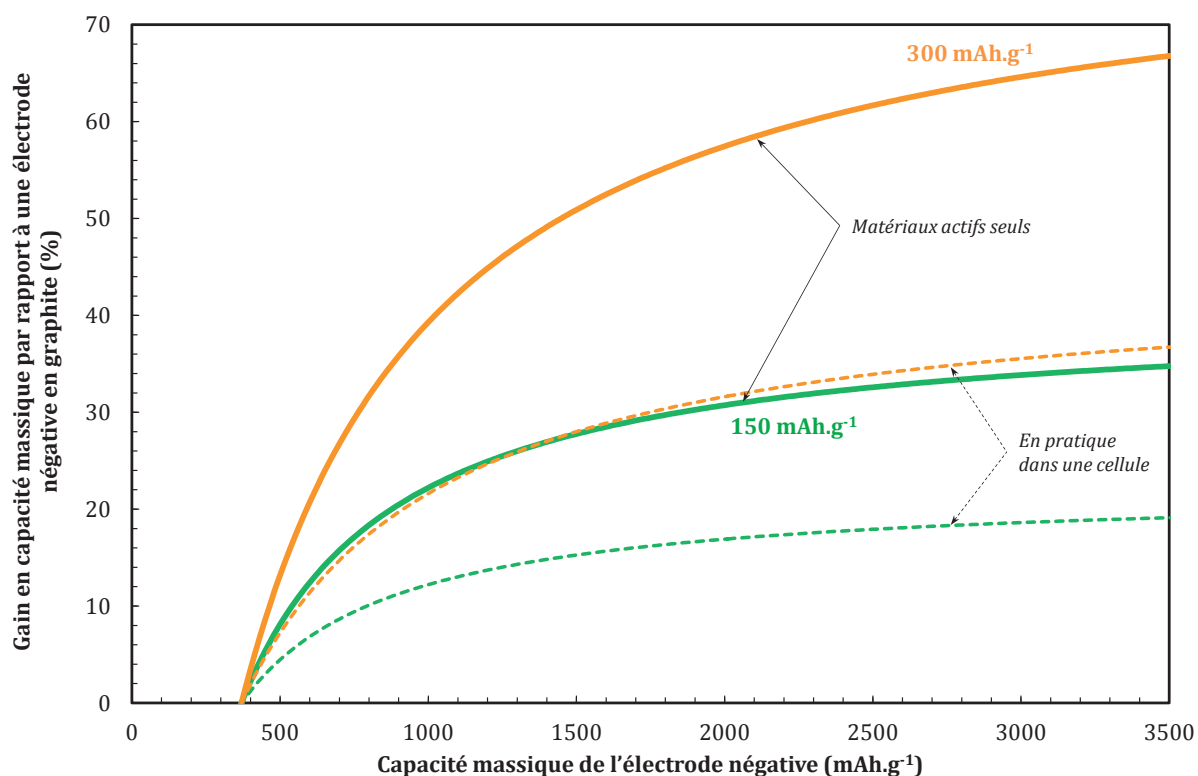


Figure 1.6 : Gain en capacité massique d'un accumulateur qu'il est possible d'obtenir via le remplacement d'une électrode de graphite par une électrode négative de plus forte capacité massique, pour une électrode positive ayant une capacité massique de 150 mAh.g<sup>-1</sup> (vert) ou 300 mAh.g<sup>-1</sup> (orange). Le gain pondéré ( $\times 0,55$ ) prend en compte la proportion de matière active au sein de l'accumulateur.

À titre d'exemple, pour une électrode positive de 150 mAh.g<sup>-1</sup>, le remplacement du graphite par une électrode ayant une capacité spécifique de 3500 mAh.g<sup>-1</sup> conduirait à un gain de 34 %. En pratique, ce gain ne serait que de 19 % en prenant en compte la proportion de matière active au sein de l'accumulateur. De plus, l'augmentation du gain n'est plus vraiment significative lorsque la capacité massique d'une électrode est supérieure à 8-10 fois celle de l'autre électrode.

Parmi l'aluminium, l'étain et le silicium, ce dernier apparaît être le plus intéressant du fait de sa forte capacité spécifique, ainsi que de son relativement faible potentiel de fonctionnement.

L'intérêt porté au silicium en tant qu'électrode négative pour accumulateur Li-ion n'est pas récent. Depuis le début des années 2000, les acteurs de la recherche académique<sup>[12-15]</sup> et industrielle<sup>[16-19]</sup> tentent de comprendre le fonctionnement de ce matériau et de solutionner les problèmes spécifiques liés à son utilisation comme électrode négative. Parmi ses inconvénients, les fortes variations volumiques (jusqu'à +280 %), conséquences irrémédiables de sa forte capacité et de ses mécanismes de réaction, sont généralement données comme responsable de sa faible cyclabilité du fait de la décohésion de la matière active<sup>[20-23]</sup>. Le coefficient de diffusion du lithium dans le silicium est également faible, de l'ordre de 10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup><sup>[24-32]</sup>. Enfin, son faible potentiel de fonctionnement peut également être considéré comme un inconvénient de part la réactivité qu'il engendre avec les électrolytes standards à base de carbonates d'alkyle<sup>[2]</sup>.

### 1.3.2. Matériaux d'électrode négative utilisés dans les microaccumulateurs

#### 1.3.2.1 Limitations à l'utilisation du lithium métallique

Actuellement, la grande majorité des microaccumulateurs utilise du lithium métallique en tant qu'électrode négative. Ceci est rendu possible dans ce cas par l'utilisation d'un électrolyte solide empêchant *a priori* toute formation de dendrites. De nombreuses applications envisagées pour les microaccumulateurs requièrent la possibilité de connecter électriquement celles-ci sur des circuits imprimés en utilisant le procédé de brasure à refusion (solder-reflow) fréquemment utilisé en micro-électronique. Ce procédé comprend une étape de traitement thermique atteignant 260°C pendant quelques secondes (Figure 1.7).

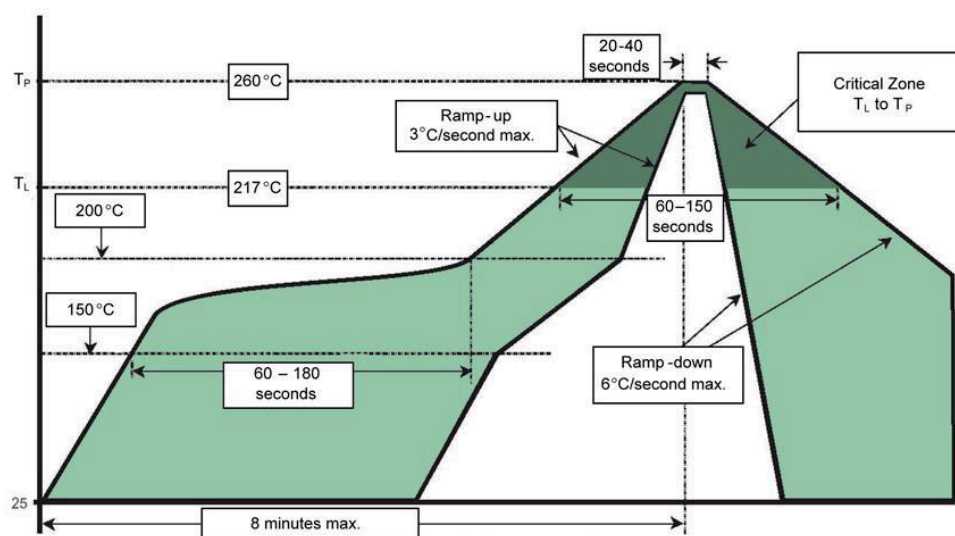


Figure 1.7 : Évolution de la température pendant le procédé "solder-reflow" (Norme IPC/JEDEC J-STD-020C).

La température de fusion du lithium étant de 181°C, un tel traitement conduit à rendre inopérante toute microbatterie utilisant du lithium métallique comme électrode négative<sup>[33]</sup>. À cela s'ajoute le fait que le lithium est déposé par évaporation sous vide, procédé différent de celui utilisé pour le reste de l'empilement (pulvérisation cathodique), complexifiant ainsi la mise en œuvre. L'obtention de films minces de matériaux lithiés (tels que  $\text{LiCoO}_2$  ou  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) comme électrode positive a rendu possible la réalisation de microaccumulateurs Li-ion, sous réserve de trouver une alternative au lithium métallique à l'électrode négative. Le graphite ne pouvant être obtenu en film mince par pulvérisation cathodique avec une vitesse de dépôt raisonnable, a été peu étudié comme matériau d'électrode pour microaccumulateur. Plusieurs groupes de recherche ont néanmoins tenté de mettre en œuvre des électrodes négatives pour microbatterie à base de composés carbonés telles que des multi-couches de graphite déposés par sol-gel<sup>[34]</sup>, ou encore des nanotubes de carbone multi-parois<sup>[35-37]</sup> qui ont conduit à de bons résultats en électrolyte liquide, mais dont la morphologie de surface ne permet pas d'envisager leur association avec un électrolyte solide.

#### 1.3.2.2 Le « Li-free »

Une solution alternative pour la réalisation de microaccumulateur compatible avec le solder-reflow a été envisagée ; il s'agit de la configuration dite « Li-free » qui consiste à déposer



l'électrolyte et l'électrode positive directement sur le collecteur de courant de l'électrode négative<sup>[38]</sup>. Ainsi, durant la première charge, l'électrode négative de lithium est progressivement électro-déposée *in situ*. Le principal verrou technologique est la mise au point d'un collecteur de courant, inerte vis-à-vis du lithium et totalement 'imperméable' à celui-ci. Plusieurs matériaux ont été testés<sup>[38]</sup> (Ti, TiN<sub>x</sub>, V, VN<sub>x</sub>, Co, Ni, NiN<sub>x</sub> et Cu), mais aucun ne fournit une durée de vie en cyclage intéressante, le lithium diffusant aux travers des joints de grains. Ceci conduit généralement à la formation de Li<sub>2</sub>O ou de Li<sub>3</sub>N, électrochimiquement inactifs, sur la surface externe du collecteur, et au piégeage d'une partie du lithium fourni par LiCoO<sub>2</sub>. Il en résulte une forte chute de capacité (110  $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  au premier cycle mais seulement 40  $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  après 3 cycles), également due à l'inhomogénéité du dépôt de lithium sur le collecteur de courant lors des charges successives<sup>[39]</sup>.

### 1.3.2.3 Les oxydes de titane

Les oxydes à base de titane tels que Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub><sup>[40-43]</sup> et LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[44]</sup>, élaborés par méthodes sol-gel<sup>[40, 43]</sup> ou par pyrolyse spray<sup>[41, 42, 44]</sup>, ont également été étudiés pour cette application. Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> présente l'avantage de ne subir quasiment aucune variation volumique lors du cyclage électrochimique pouvant permettre de préserver les interfaces au sein de l'empilement. Cependant, aucun de ces travaux ne fait état de bonnes performances électrochimiques sur un grand nombre de cycles. De plus, les potentiels assez élevés de fonctionnement (1,55 V pour Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et environ 1,3 V pour LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) limitent ces matériaux à une application où un faible potentiel de fonctionnement est requis. Enfin, la nécessité d'un traitement thermique (au moins de 400°C) impose le fait d'avoir une électrode positive n'en requérant pas, du fait de la présence de l'électrolyte solide, ce qui n'est pas le cas pour l'instant.

### 1.3.2.4 Les matériaux alliés avec le lithium

Les matériaux alliés avec le lithium mentionnés précédemment sont, potentiellement intéressants en tant qu'électrode négative pour microbatterie grâce notamment à leurs capacités spécifiques théoriques élevées et leurs relativement faibles potentiels de fonctionnement (< 1 V). Par ailleurs, ces matériaux, à l'exception de l'indium et de l'étain purs, présentent de toute évidence une stabilité thermique suffisante pour les rendre compatibles avec le solder-reflow. De plus, ces matériaux ont la possibilité d'être aisément mis en œuvre par des procédés de dépôt de couches minces, tels que la CVD (Chemical Vapor Deposition) ou encore la pulvérisation cathodique. Dans le cas des microbatteries, le coût du matériau est un critère moins décisif que dans celui des accumulateurs du fait des faibles quantités de matière utilisées. Ainsi, le germanium (1384 mAh.g<sup>-1</sup> ou 740  $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  pour Li<sub>15</sub>Ge<sub>4</sub>) s'ajoute au silicium, à l'aluminium, et à certain alliages à base d'étain dans la liste des matériaux à considérer. Leurs expansions volumiques peuvent atteindre 95 % pour LiAl<sup>[45]</sup>, 240 % pour Li<sub>15</sub>Ge<sub>4</sub><sup>[46-48]</sup>, 280 % pour Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub><sup>[49, 50]</sup> et 358 % pour Li<sub>4,4</sub>Sn<sup>[51]</sup>. Cependant, d'excellents résultats ont été obtenus sur un empilement Si(100 nm)/LiPONB/Li<sup>[52]</sup> dans des conditions de cyclage particulières. Malgré les bornes de cyclage réduites (0,05 – 1 V) et un fort courant (équivalent à 2C), il a été possible d'obtenir une capacité de 571  $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ , soit 68 % de la capacité théorique, durant plus de 1500 cycles, associé à un rendement faradique supérieur à 99,99 %.

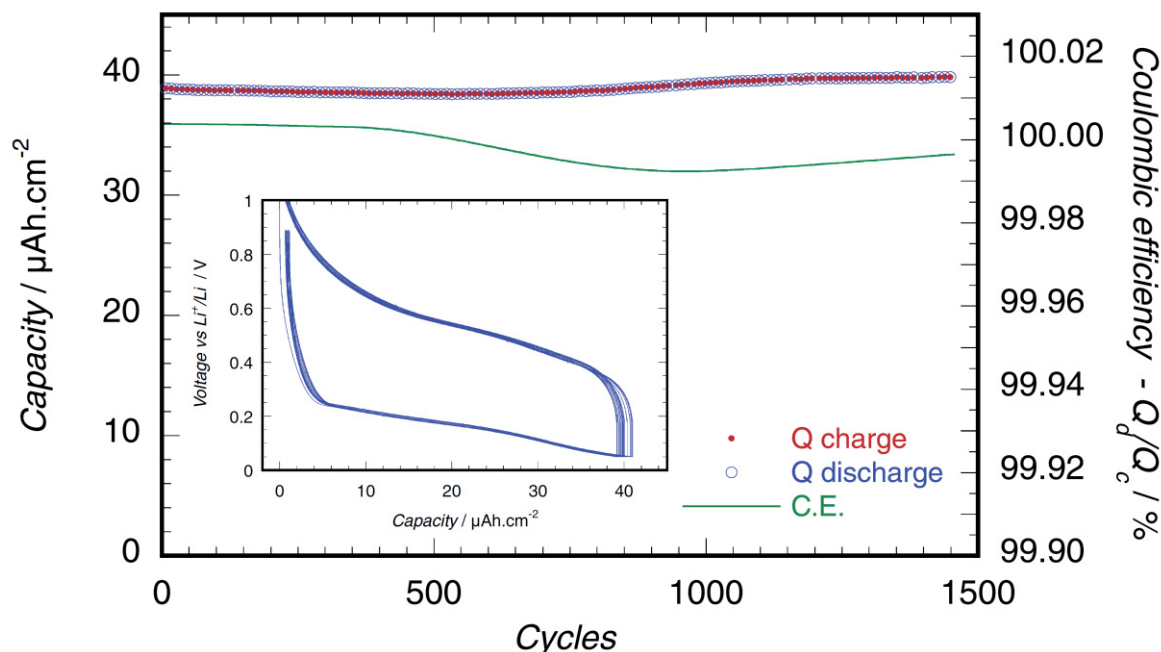


Figure 1.8 : Performances électrochimiques d'une couche mince de 100 nm de silicium dans un empilement tout solide face à du lithium métallique, à un régime de 2C, ainsi que les profils de tension correspondant<sup>[52]</sup>.

Ces résultats montrent qu'il est possible d'accommoder sans dommage les variations volumiques induites par ces matériaux, et qu'elles ne sont pas, en elles-mêmes les causes des faibles performances. Dans cet empilement, l'interface électrode/électrolyte se déplace perpendiculairement au substrat lors des cycles charge/décharge, le lithium subissant également des variations volumiques en sens opposé à celles de l'électrode. Dans ce cas, il est possible que les dégâts se concentrent sur les bords du microaccumulateur, avec comme risques un endommagement de l'encapsulation et une perte de contact électronique avec l'électrode située sur le dessus de l'empilement.

#### 1.3.2.5 Oxydes et nitrures

Parallèlement à ce constat, la plupart des travaux de recherche visent principalement à limiter les variations volumiques (relatives<sup>1</sup>) de ces matériaux. Plusieurs stratégies sont actuellement explorées. La première consiste à utiliser non pas le matériau seul, mais son oxyde ou son nitrure, comme ce qui a été réalisé par exemple avec des oxydes d'étain<sup>[53-56]</sup>, des oxydes de silicium<sup>[57-59]</sup> ou encore des nitrures de silicium<sup>[60]</sup>. Dans ce cas de figure le mécanisme proposé<sup>[53]</sup> comporte d'abord une réaction de conversion conduisant à la réduction du (semi-)métal et à la formation de  $\text{Li}_2\text{O}$  et/ou  $\text{Li}_3\text{N}$ , suivie d'une seconde étape conduisant à la formation d'un alliage entre le lithium et le métal. Ceci revient à 'diluer' le matériau d'alliage dans une matrice inerte. La première étape étant généralement irréversible, elle entraîne la

<sup>1</sup> Dans le cas des microaccumulateurs, cette approche, visant à réduire de manière relative les variations volumiques, ne semble pas pertinente. Les variations volumiques générées lors de la première insertion (impliquant la formation irréversible de  $\text{Li}_2\text{O}$ ) s'ajoutent à celles engendrées par la lithiation de l'étain. Ainsi, les variations volumiques absolues de cette première insertion dans  $\text{SnO}_x$  seront inévitablement supérieures à la lithiation de l'étain. De plus, la variation volumique absolue générée lors des cycles suivants sera identique en absolu entre  $\text{SnO}_x$  et l'étain.



perte d'une grande quantité de lithium venant de l'électrode positive qui doit alors être clairement surdimensionnée pour compenser cette perte. Malgré cela, ces matériaux ont également été étudiés sous forme de couches minces<sup>[61, 62]</sup> pour une application en microaccumulateur. De bonnes cyclabilités ont pu être obtenues mais l'irréversibilité issue du premier cycle reste trop importante pour présenter un intérêt. Des couches minces d'oxy-nitrures de silicium et d'étain (SiTON) ont également été étudiées<sup>[33]</sup>. L'électrode négative a été caractérisée dans l'empilement SiTON (50 nm)/LiPON (1  $\mu\text{m}$ )/LiCoO<sub>2</sub> (600 nm) et présente une capacité initiale de 780 mAh.g<sup>-1</sup> ( $\approx 310 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ ) après un recuit 10 min à 250°C sous air de l'empilement. Les tests de cyclabilité ont été réalisés avec un empilement SiTON (10 nm)/LiPON (1,5  $\mu\text{m}$ )/LiCoO<sub>2</sub> (200 nm). Le fait d'autant réduire l'épaisseur de l'électrode négative, et d'associer cette électrode à une électrode positive surdimensionnée, occulte certains défauts de l'électrode négative (capacité irréversible) et permet de garantir une intégrité mécanique à l'ensemble du fait des très faibles variations volumiques que subit l'empilement. Néanmoins, cet empilement a pu réaliser plus de 12000 cycles avec une perte de capacité limitée à 0,001 % par cycle, et a surtout pour intérêt de montrer la faisabilité de réalisation d'un microaccumulateur compatible avec le solder-reflow.

La seconde stratégie consiste à associer ces matériaux d'alliage avec des matériaux non-alliables avec le lithium<sup>[22, 63]</sup>. Plusieurs approches sont possibles en termes de mise en forme (co-pulvérisation, multi-couches, etc.) et de choix de matériaux. Cette partie est détaillée au chapitre 4 de ce manuscrit.

## 1.4. Interactions électrode négative / électrolyte liquide

### 1.4.1. Rôle et spécificités de l'électrolyte

L'électrolyte a pour fonction d'assurer un transport électrique sous forme ionique entre les deux électrodes et de fournir les espèces nécessaires aux réactions redox aux deux électrodes. Dans le cas des accumulateurs Li-ion, il est généralement constitué d'un sel de lithium dissout (dissocié) dans un ou plusieurs solvants organiques. Plus rarement, il s'agit d'un mélange de sels fondus contenant des ions Li<sup>+</sup> ou bien encore d'une céramique conductrice des ions Li<sup>+</sup>. Cet électrolyte doit posséder les propriétés suivantes :

- être un bon conducteur des ions Li<sup>+</sup>, et un isolant électronique afin de faciliter le transport ionique et de limiter l'autodécharge,
- posséder une fenêtre de stabilité électrochimique compatible avec les matériaux actifs,
- être inerte vis-à-vis des composants de l'accumulateur tels que le séparateur, le collecteur de courant, les liants, etc.,
- être capable de supporter les abus de type électrique, thermique et mécanique,
- être le moins polluant et toxique possible.






### 1.4.2. Choix des solvants

En accord avec ces conditions, les solvants doivent remplir les critères suivants :

- pouvoir solubiliser le sel dans des proportions suffisantes, ou, en d'autres termes, avoir une grande constante diélectrique et un fort moment dipolaire,
- être suffisamment fluide (faible viscosité) pour assurer un transport aisé des ions,
- être stable vis-à-vis des composants de l'accumulateur,
- rester liquide sur la plage de température d'utilisation de l'accumulateur,
- être le moins polluant et toxique possible.

Dans le cas des accumulateurs Li-ion, la stabilité électrochimique des solvants vis-à-vis des matériaux actifs est le critère le plus contraignant du fait des larges gammes de potentiel dans lesquelles ils travaillent (typiquement 0,0 – 0,2 V pour l'électrode négative et 3,0 – 4,5 V pour l'électrode positive), excluant de fait les solvants protiques de par la forte labilité du proton à bas potentiel. La famille de solvants combinant au mieux ces critères est celle des carbonates d'alkyl. Le Tableau 1.1 regroupe les solvants les plus fréquemment utilisés ainsi que certaines de leurs propriétés physico-chimiques<sup>[2]</sup>. Deux familles sont identifiables : les cycliques (EC, carbonate d'éthylène, et PC, carbonate de propylène) et les linéaires (DMC, carbonate de diméthyle, DEC, carbonate de diéthyle, et EMC, carbonate d'éthyle méthyle). Les cycliques présentent l'avantage d'avoir une température d'ébullition élevée, une forte constante diélectrique ainsi qu'une constante dipolaire élevée leur conférant un fort pouvoir dissociant. Cependant, ces solvants souffrent d'une forte viscosité, nuisible à la mobilité ionique (EC est même solide à température ambiante). À contrario, les carbonates linéaires présentent une faible constante diélectrique et un faible moment dipolaire, mais leurs viscosités sont nettement plus faibles que celles des carbonates cycliques. Afin de combiner les avantages respectifs de chaque solvant, les recherches se sont orientées vers l'étude de systèmes binaires (ou d'ordre supérieur), composés (au moins) d'un cyclique et d'un linéaire afin de déterminer le meilleur compromis entre viscosité et dissociation/solvatation dans le but de maximiser la conductivité ionique.

Tableau 1.1: Propriétés physico-chimiques des principaux solvants utilisés dans la formulation des électrolytes pour accumulateurs Li-ion<sup>[2]</sup>. EC : carbonate d'éthylène, PC : carbonate de propylène, DMC : carbonate de diméthyle, DEC : carbonate de diéthyle, EMC : carbonate d'éthyle méthyle.

Solvant	Structure	M. Wt	T <sub>m</sub> / °C	T <sub>b</sub> / °C	$\eta$ /cP 25 °C	$\epsilon$ 25 °C	Dipole Moment/debye	T <sub>f</sub> / °C	d/gcm <sup>-3</sup> , 25 °C
EC		88	36.4	248	1.90, (40 °C)	89.78	4.61	160	1.321
PC		102	-48.8	242	2.53	64.92	4.81	132	1.200
DMC		90	4.6	91	0.59 (20 °C)	3.107	0.76	18	1.063
DEC		118	-74.3 <sup>a</sup>	126	0.75	2.805	0.96	31	0.969
EMC		104	-53	110	0.65	2.958	0.89		1.006

### 1.4.3. Choix du sel de lithium

Le choix du sel de lithium suit une approche similaire. Celui-ci doit respecter les conditions suivantes :

- être capable de se dissoudre et se dissocier dans un milieu non aqueux,
- assurer une bonne mobilité de l'ion  $\text{Li}^+$ ,
- l'anion doit être stable à l'oxydation à l'électrode positive,
- être inerte vis-à-vis des composants de l'accumulateur,
- l'anion doit être non toxique et stable thermiquement.

Parmi les candidats potentiels tels que  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$  et  $\text{LiPF}_6$ , ce dernier présente les meilleurs compromis en termes de mobilité ionique et de dissociation. Sa faculté à être stable à des potentiels supérieurs à 4,5 V, ainsi que sa capacité à passiver l'aluminium (généralement utilisé comme collecteur de courant de l'électrode positive) ont fait de lui le sel le plus fréquemment utilisé dans les accumulateurs Li-ion, et ce, malgré sa forte réactivité avec l'eau ayant pour conséquence de conduire à la formation d'acide fluorhydrique (HF). Sa concentration au sein de l'électrolyte doit être ajustée afin de limiter la viscosité tout en assurant une concentration suffisante en porteurs de charge. La valeur maximale de conductivité à température ambiante est obtenue pour une concentration voisine de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 1.4.4. La SEI (Solid Electrolyte Interphase)

Ces électrolytes, composés de  $\text{LiPF}_6$  dissout dans un mélange de carbonates d'alkyl cycliques et linéaires, se sont donc imposés dans les accumulateurs Li-ion, et ce malgré une instabilité en dessous de  $\sim 1 \text{ V}$ . Leur utilisation est malgré tout rendue possible par la formation d'une couche passive à la surface de l'électrode négative au cours de la première réduction de l'électrode. Cette couche, nommée SEI (Solid Electrolyte Interphase) et constituée des produits de décomposition de l'électrolyte. Elle croît jusqu'à empêcher tout transfert électronique vers l'électrolyte, tout en préservant une bonne conduction des ions  $\text{Li}^+$ . En pratique, la qualité de passivation de cette SEI dépend de plusieurs facteurs, tels que la composition de l'électrolyte, la composition de l'électrode (négative), la nature de la matière active, mais également des conditions (courant, tension, température) de la première charge de l'accumulateur, également nommée « formation », qui influent sur sa composition et sa structure. Dans le cas de l'utilisation du graphite comme matériau actif d'électrode négative, le potentiel de l'électrode à l'état initial est suffisamment élevé pour contrôler cette étape de formation<sup>[64]</sup>. La nécessité de l'électrolyte d'être inerte vis-à-vis des composants de l'accumulateur est donc à considérer d'un point de vue cinétique plutôt que strictement thermodynamique. Il est à noter que des SEI ont également été mises en évidence sur des matériaux d'électrode positive<sup>[2]</sup>.

La morphologie et la composition chimique de cette SEI formée à bas potentiel ont tout d'abord été étudiées sur le lithium métallique où plusieurs modèles multi-couches ont été proposés<sup>[65, 66]</sup> (Figure 1.9).

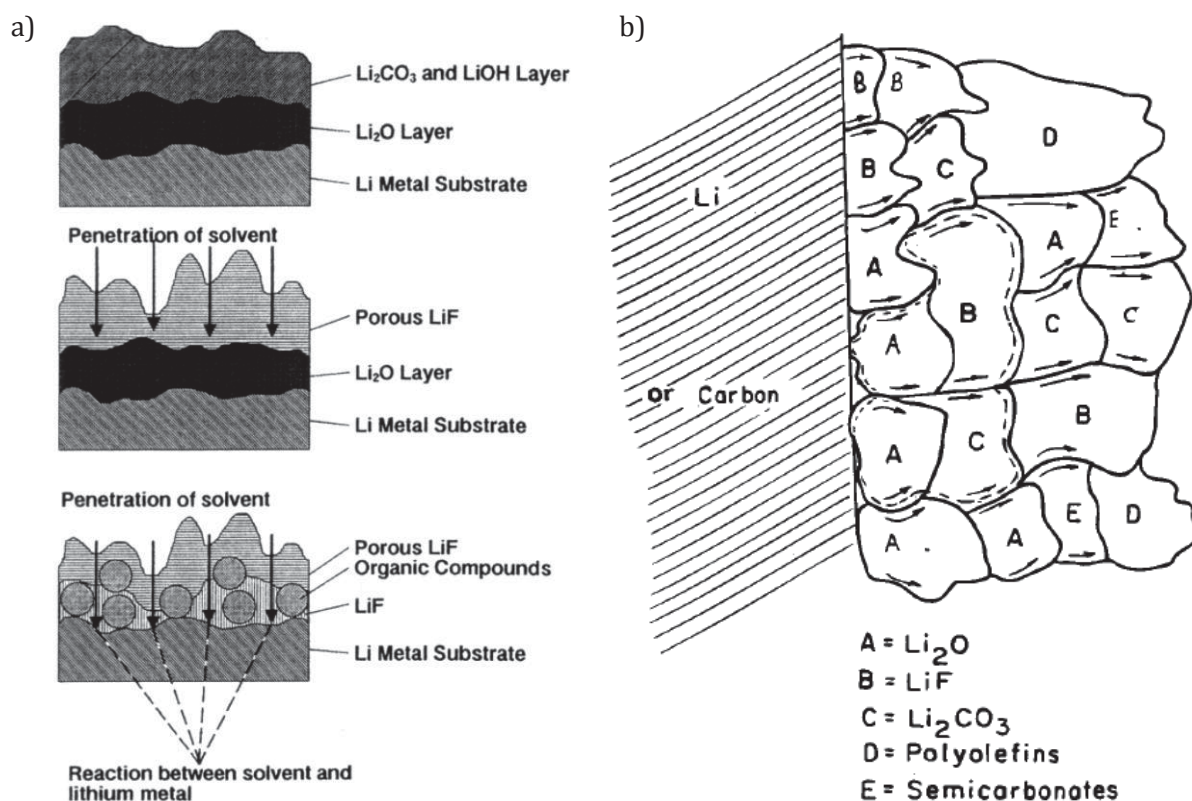


Figure 1.9 : Représentations schématiques de SEI formées en surface de lithium métallique dans un électrolyte à base de carbonates d'alkyl et de LiBF<sub>4</sub> ou LiPF<sub>6</sub> <sup>[65, 66]</sup>. a) Évolution du film natif due à des réactions acido-basiques ainsi qu'au HF présent dans l'électrolyte jusqu'à la pénétration de la SEI par l'électrolyte et réaction avec le lithium métallique<sup>[65]</sup>. b) Représentation de la SEI en une multitude de microphases<sup>[66]</sup>.

Ces résultats, basés sur des analyses par spectroscopie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), montrent la présence de composés de type Li<sub>2</sub>O, LiF et Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à proximité de la surface de l'électrode, et de composés carbonés plus complexes tels que des polycalcènes et des carbonates en périphérie de la SEI (proche de l'électrolyte). Des résultats similaires ont été obtenus sur les électrodes de type graphite où les mécanismes de réduction des principaux solvants et sels ont largement été étudiés. La Figure 1.10 résume les mécanismes généralement proposés de réduction des solvants cycliques<sup>[2, 64, 67-73]</sup>, linaires<sup>[2, 64, 73-78]</sup>, de décomposition de LiPF<sub>6</sub><sup>[68, 72, 75]</sup>, de réactions parasites avec divers contaminants<sup>[75]</sup>, et de réactions secondaires non souhaitées issues de la présence de ces contaminants<sup>[69, 71, 72, 79]</sup>.

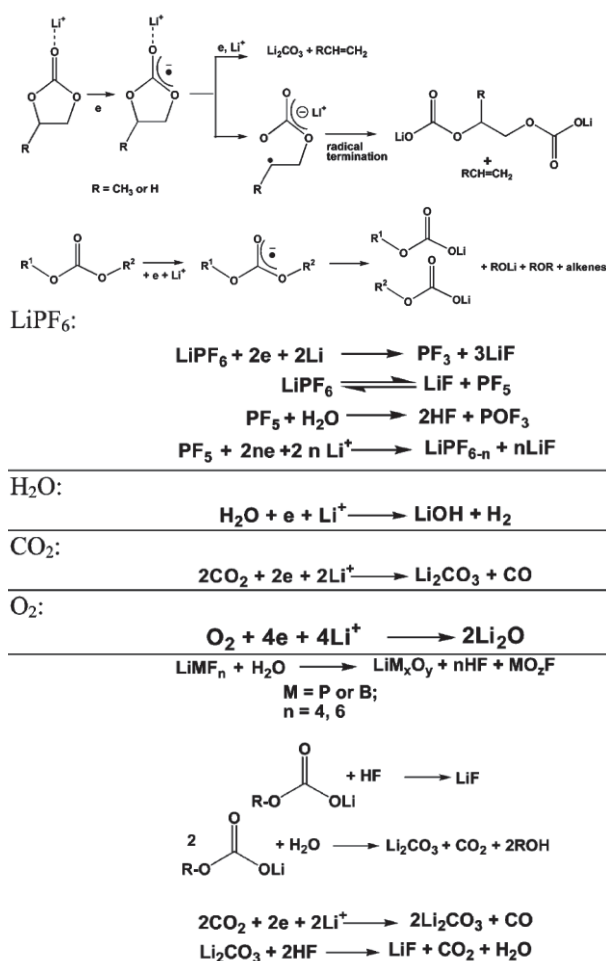


Figure 1.10 : Mécanismes de réduction de carbonates d'alkyl cycliques et linéaires à la surface d'anodes carbonées, de la décomposition de  $\text{LiPF}_6$ , des réactions parasites avec divers contaminants, et des réactions secondaires non souhaitées issues de la présence de ces contaminants<sup>[2]</sup>.

La réduction de solvants cycliques est possible via deux chemins principaux, en compétition. Le premier, entraînant la formation de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et d'alcènes (éthylène pour EC et propylène pour PC) gazeux à température ambiante, implique deux moles d' $\text{e}^-$  et d'ion  $\text{Li}^+$  par mole de solvant, alors que le second, conduisant à la formation de dicarbonate d'éthylène (ou propylène pour PC) de dilithium et des mêmes alcènes, implique une seule mole d' $\text{e}^-$  et d'ions  $\text{Li}^+$  par mole de solvant. Le mécanisme à deux électrons conduit à la formation d'une SEI riche en  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et génère plus de produits gazeux que le mécanisme à un électron. Ce dernier donne lieu à une SEI plus stable du fait de la densité et de la stabilité des constituants formés<sup>[73]</sup>. Dans le cas des solvants linéaires, le mécanisme généralement retenu conduit à la formation de carbonates d'alkyl de lithium, d'alcoxydes de lithium, d'éthers et d'alcènes. Il convient de préciser que ces exemples ne constituent pas une liste exhaustive de tous les mécanismes possibles et reportés. Les études mettent régulièrement en évidence de nouveaux mécanismes, complexifiant encore les modèles de SEI proposés<sup>[2, 64, 73, 80]</sup>. De plus, ces mécanismes pour un réactif donné dépendent du milieu, c'est-à-dire des autres sels et solvants mais également de la matière active.

Cette description non exhaustive illustre la complexité de la SEI en général (la nature des constituants, leur morphologie et leurs interactions) et la difficulté à anticiper son influence sur

les performances globales de l'accumulateur. **Pourtant, la maîtrise de cette couche de passivation est indispensable au bon fonctionnement de ce dernier.** Les exemples précédents montrent que le lithium est impliqué dans la plupart des mécanismes de dégradation de l'électrolyte. Or, dans un accumulateur Li-ion, le lithium actif est apporté par l'électrode positive, constituant ainsi une réserve limitée. Lors de la première charge de l'accumulateur (correspondant à une réduction de l'électrode négative), une partie du lithium va être impliqué dans la formation de cette SEI, et ne pourra plus participer aux mécanismes d'oxydoréduction. Ce lithium est généralement considéré comme perdu du fait de la stabilité des produits formés aux potentiels de fonctionnement de l'électrode négative, générant alors une capacité irréversible. Cette capacité irréversible lors de la formation est inévitable avec cette famille d'électrolyte et est prise en compte dans le dimensionnement de l'accumulateur. Cependant, il est impératif de limiter la capacité irréversible tout au long de la durée de vie de l'accumulateur. Dans le cas du graphite, plusieurs stratégies ont été étudiées pour améliorer les propriétés de la SEI générée à sa surface, dont la principale est d'ajouter des constituants en faible proportion, nommés additifs, destinés à accomplir une fonction bien précise dans le système sans pour autant modifier significativement les propriétés de l'électrolyte.

#### 1.4.5. Les additifs de passivation

Les additifs de passivation sont utilisés pour moduler les propriétés physico-chimiques de la SEI, sans affecter les propriétés initiales de l'électrolyte. La stratégie retenue est de choisir un composé dont le potentiel de décomposition est supérieur à ceux des autres constituants de l'électrolyte, ce qui permet de former une couche de SEI directement en contact avec la matière active, et d'inhiber (de limiter) à plus bas potentiel la décomposition des autres solvants de l'électrolyte. Évidemment, la couche formée doit répondre aux critères nécessaires de bon fonctionnement d'une SEI, à savoir une insolubilité dans l'électrolyte, une bonne imperméabilité à l'électrolyte et peu de résistance au transport des ions  $\text{Li}^+$ .

La recherche des candidats potentiels a été facilitée par la règle semi-empirique stipulant que le potentiel de réduction à l'électrode négative peut se prévoir à partir du niveau d'énergie de sa plus basse orbitale moléculaire non-occupée (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Cette règle part du principe qu'une molécule possédant une LUMO basse en énergie acceptera plus facilement un électron, et ainsi sera plus réactive vis-à-vis de l'électrode négative polarisée négativement. Le niveau d'énergie de cette LUMO peut être calculé, permettant ainsi de classer de manière théorique les potentiels de réduction de ces molécules. Dans la famille des carbonates, la présence de cycles, de double-liaison et d'halogène tend à diminuer cette LUMO et l'augmentation du potentiel de réduction des molécules présentant au moins une de ces caractéristiques a été vérifiée expérimentalement<sup>[81]</sup>.

Dans le cas du graphite, la recherche d'un additif de passivation a été motivée entre autres par le souhait d'intégrer du PC dans la composition de l'électrolyte. Ce solvant présente en effet de bonnes propriétés physico-chimiques sur une large gamme de température et permettait donc d'étendre la gamme de température de fonctionnement des accumulateurs. Le PC présente



cependant la particularité de pouvoir s'insérer parallèlement au lithium entre les feuillets de graphène ; ceci conduit à une exfoliation du graphite, dramatique du point de vue de la cyclabilité des électrodes<sup>[73]</sup>. La création précoce d'une couche de passivation, imperméable au PC et à l'électrolyte en général, peut donc permettre d'éviter ce problème. Parmi les composés étudiés, le carbonate de vinylène (VC) est probablement celui qui a généré le plus d'attrait tant du point de vue de la recherche académique<sup>[73, 82-90]</sup> qu'industrielle<sup>[91]</sup>. La réactivité du VC proviendrait de sa fonction vinyl associée à la présence de carbones  $sp^2$  sur l'ensemble du cycle, ayant pour conséquence contraindre la géométrie de la molécule<sup>2[2, 92]</sup>. D'une manière générale, de nombreux groupes de recherche ont montré que l'utilisation du VC améliore nettement les performances électrochimiques des électrodes à base de graphite, ainsi que leur tenue en température, tout en améliorant le rendement faradique notamment au premier cycle. Les dégagements gazeux sont également réduits, et l'intercalation du PC semble inhibée. La chimie de la SEI est également modifiée par l'addition de VC. En sa présence, la SEI contient moins de  $LiF$ <sup>[82]</sup>, et les espèces organiques formées ont tendance à être plus nombreuses et de masse molaire plus importante, ce qui suppose que des mécanismes de polymérisation ont lieu<sup>[86]</sup>.

## 1.5. État de l'art sur le silicium

L'état de l'art général sur l'évolution des technologies d'électrode négative permet de comprendre l'intérêt porté aux matériaux d'alliage, et en particulier au silicium, que ce soit pour améliorer la densité d'énergie des accumulateurs ou rendre les microaccumulateurs compatibles avec le solder-reflow. Le germanium est également envisageable dans le cas des microaccumulateurs, et un état de l'art spécifique lui est consacré au chapitre 3 de ce manuscrit. L'état de l'art qui suit tentera de faire le point sur les connaissances relatives à la nature des réactions entre le silicium et le lithium, de mettre en évidence ses principales limitations, ainsi que les stratégies mises en œuvre pour en limiter les effets.

### 1.5.1. Aspects thermodynamiques et comportement électrochimique

#### 1.5.1.1 *Alliage lithium-silicium*

Le silicium est un matériau alliable avec le lithium. D'après le diagramme de phase binaire (Figure 1.11), quatre phases sont susceptibles d'être stables à température ambiante :  $Li_{12}Si_7$ ,  $Li_{4,7}Si_2$ ,  $Li_{13}Si_4$  et  $Li_{21}Si_5$ . À cela s'ajoute la phase  $Li_{15}Si_4$ <sup>[14]</sup>, non mentionnée sur le diagramme binaire, mais qui a été obtenue par voie électrochimique à température ambiante. Le Tableau 1.2 regroupe les données cristallographiques relatives à ces différentes phases, et la Figure 1.12 permet une visualisation de leurs structures.

<sup>2</sup> Dans la molécule de VC, le cycle carboné a une géométrie planaire, qui n'est pas le plus favorable d'un point de vue générale à sa stabilité.

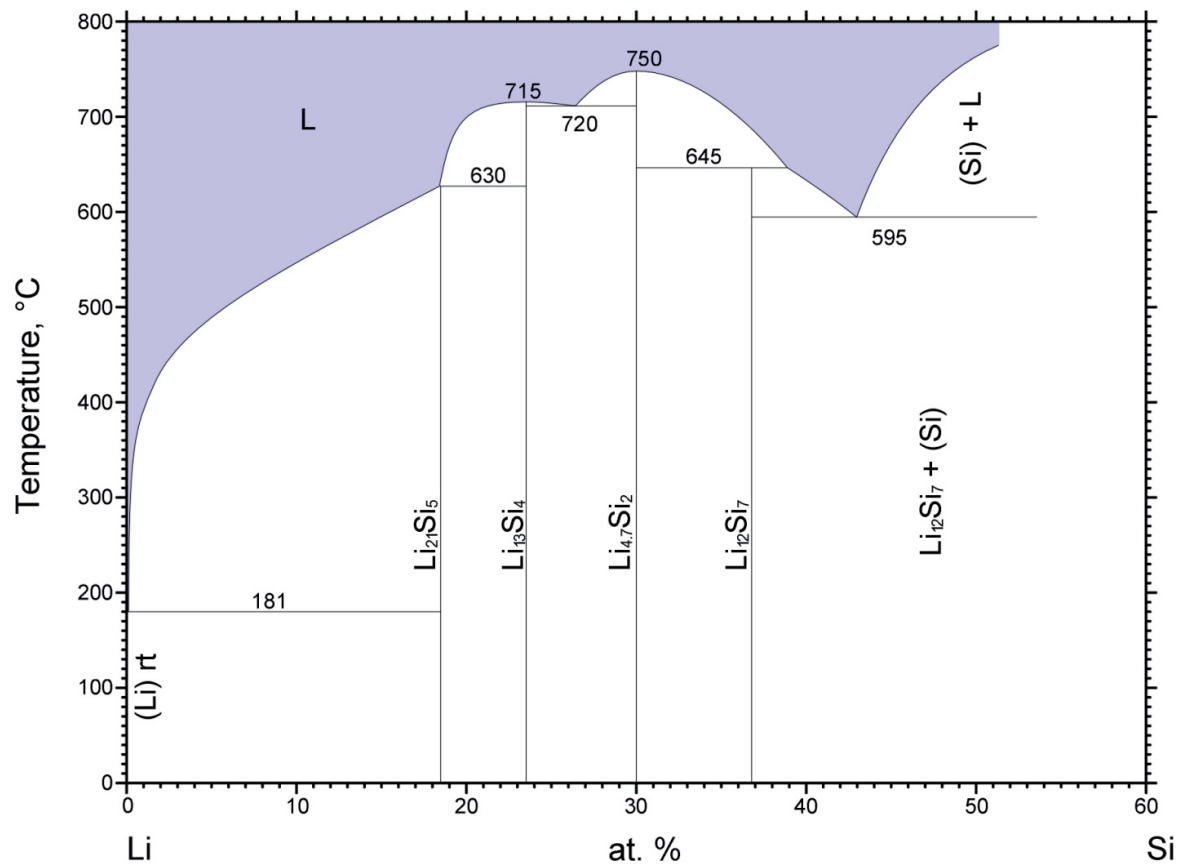


Figure 1.11 : Diagramme binaire du système silicium-lithium (réf. Landolt Börnstein)

Tableau 1.2 : Données cristallographiques des différentes phases du système silicium-lithium<sup>[14, 49, 93, 94]</sup>.  
(\*) : Phase métastable.

Phase	Groupe d'espace (système)	Paramètres de maille [Å]	Z	Masse volumique [g.cm <sup>-3</sup> ]
<b>Li</b>	<i>Im-3m</i> (cubique)	$a = b = c = 3,436$	2	0,57
<b>Si</b>	<i>Fd-3m</i> (cubique)	$a = b = c = 5,431$	8	2,33
<b>Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub></b>	<i>Pnma</i> (orthorhombique)	$a = 8,566$ $b = 19,706$ $c = 14,299$	8	1,54
<b>Li<sub>4,7</sub>Si<sub>2</sub> = Li<sub>7</sub>Si<sub>3</sub></b>	<i>R-3m</i> (trigonal)	$a = b = 4,435$ $c = 18,135$	1	1,43
<b>Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub></b>	<i>Pbam</i> (orthorhombique)	$a = 7,99$ $b = 15,21$ $c = 4,43$	2	1,25
<b>*Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub></b>	<i>I-4-3d</i> (cubique)	$a = b = c = 10,777$	4	1,20
<b>Li<sub>21</sub>Si<sub>5</sub></b>	<i>F-43m</i> (cubique)	$a = b = c = 18,710$	4	1,16



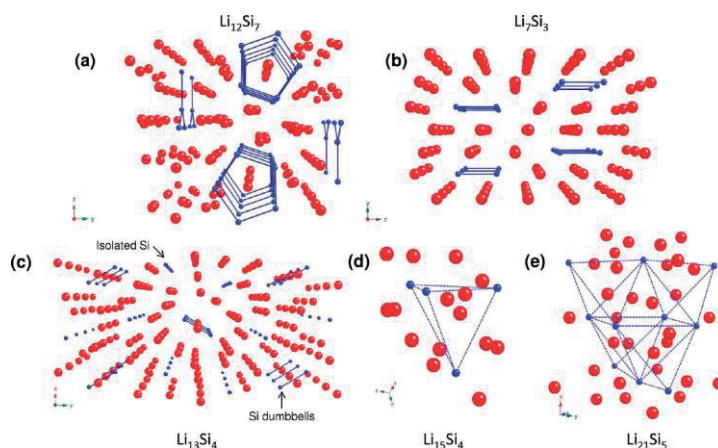


Figure 1.12 : Représentation structurale des phases (a)  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  (la distance Si-Si est de l'ordre de 2,35 - 2,40 Å), (b)  $\text{Li}_{4,7}\text{Si}_2$  (2,332 Å), (c)  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  (2,383 Å), (d)  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  (les plus proches atomes de silicium sont séparés d'une distance supérieure à 4,5 Å), (e)  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$  (> 4,6 Å). Les atomes de silicium et de lithium sont respectivement représentés en bleu et rouge. Les lignes bleues représentent les liaisons Si-Si, alors que les lignes en pointillés relient les plus proches voisins de silicium.<sup>[95]</sup>

La succession de domaines biphasés laisse envisager un profil électrochimique (c'est-à-dire l'évolution de son potentiel en fonction de la quantité de lithium ayant réagi) constitué de plusieurs plateaux de potentiel traduisant l'évolution de proportion de chacune des deux phases (Figure 1.13, courbe verte). Ceci s'explique par la loi des phases de Gibbs où, dans un système à température et pression constante, deux phases issues des deux mêmes constituants coexistent, son degré de liberté étant nul. Ainsi, son potentiel ne dépend pas de la composition tant que les deux phases considérées sont présentes simultanément. En pratique, ce comportement n'a jamais été observé à température ambiante. Il est plus généralement mesuré une réponse de type « solution-solide » (Figure 1.13, courbe rouge), c'est-à-dire une évolution continue du potentiel lorsque la composition est modifiée (un degré de liberté).

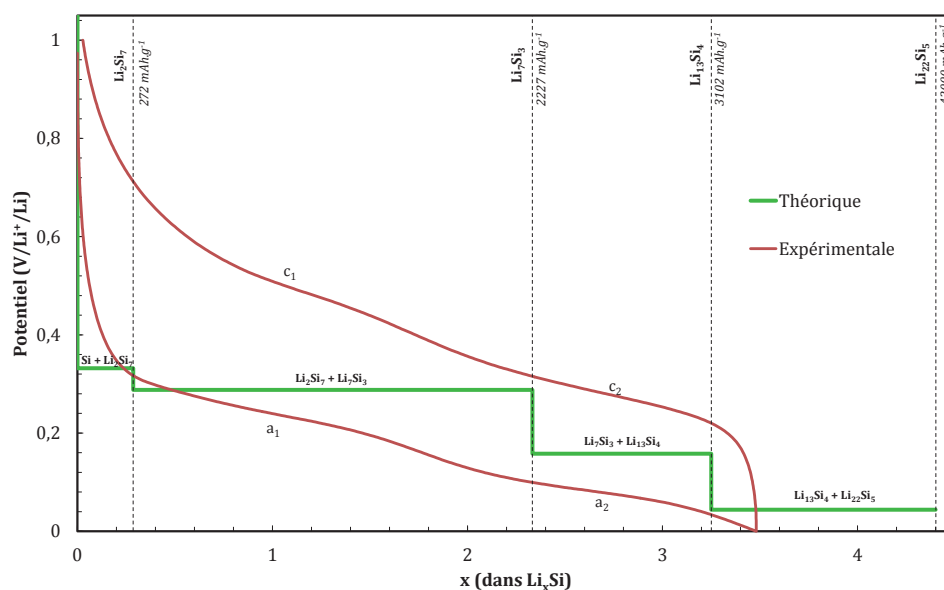


Figure 1.13 : Profils électrochimiques d'une électrode de silicium attendue théoriquement (en vert) et obtenue expérimentalement (en rouge) pour une couche mince de silicium amorphe de 500 nm face à une électrode de lithium, en électrolyte liquide, à température ambiante, cyclée à environ C/4. Les valeurs de potentiels de chaque zone biphasée sont extrapolées (en négligeant la contribution entropique) à partir de mesures réalisées par titration coulométrique à 415°C<sup>[96]</sup>.

Cependant, cette évolution n'est pas monotone et laisse apparaître plusieurs « pseudo-plateaux » (notées  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $c_1$  et  $c_2$  sur la Figure 1.13). Cette réponse électrochimique constituée d'une succession de plateaux biphasés n'a pu être obtenue qu'à 415°C, par titration coulométrique<sup>[96]</sup> (Figure 1.14). À haute température, la mobilité des atomes semble suffisante pour former les composés thermodynamiquement les plus stables, alors qu'à température ambiante, la mobilité des éléments est plus restreinte. De plus, les phases Li-Si mentionnées ont chacune des structures complexes et peu similaires. Tous ces éléments conduisent alors à la formation d'une phase amorphe. Le voltampérogramme d'une électrode de silicium montre que la première étape de réduction se décompose en deux pics ( $a_1$  et  $a_1'$ ) (Figure 1.15). La composition  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  a longtemps été sujette à controverse. Depuis, plusieurs groupes de recherche<sup>[97-99]</sup> ont montré que sa stœchiométrie serait plus proche de  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ . Quoiqu'il en soit, cette phase ne semble pas se former électrochimiquement à température ambiante. Il faut se placer au-dessus de 120°C en maintenant le potentiel à 0 V pendant plusieurs dizaines d'heures pour y parvenir<sup>[99]</sup>.

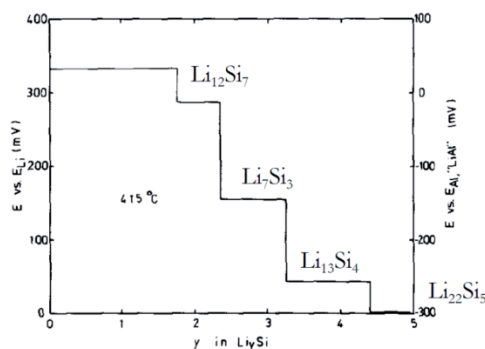


Figure 1.14 : Courbe de titration coulométrique du système silicium-lithium à 415°C.<sup>[96]</sup>

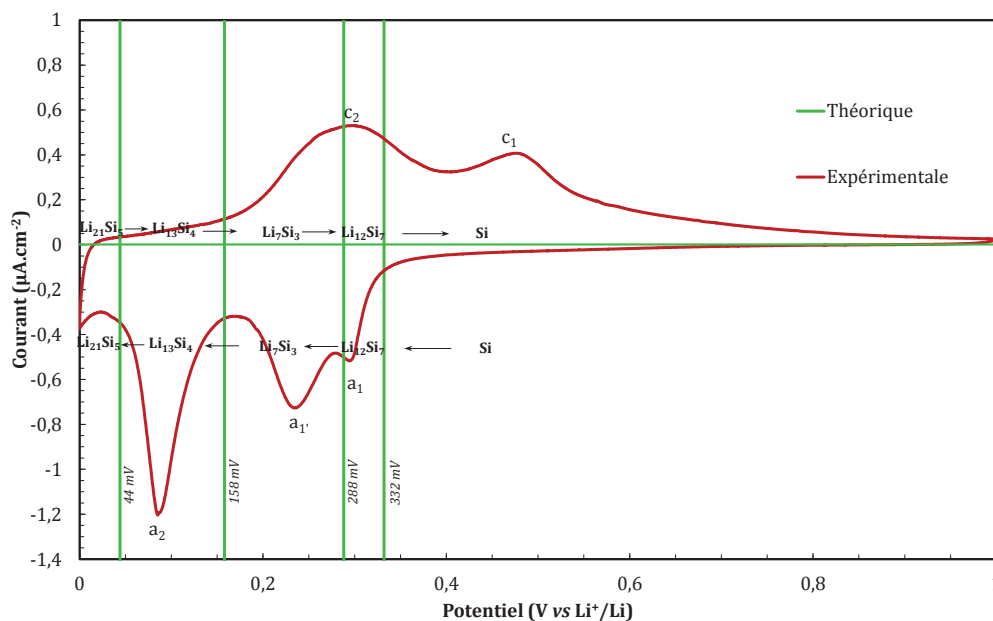


Figure 1.15 : Voltampérogramme d'une électrode de silicium obtenu expérimentalement (en rouge) pour une couche mince de silicium amorphe de 75 nm dans un empilement Si/LiPON/Li, à température ambiante, à une vitesse de balayage de 5  $\mu\text{V.s}^{-1}$ , lors de son deuxième cycle. La position des pics théoriquement attendus sont représentés en vert. Les valeurs de potentiels de chaque zone biphasée sont extrapolées (en négligeant la contribution entropique) à partir de mesures réalisés par titration coulométrique à 415°C<sup>[96]</sup>.

### 1.5.1.2 La phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$

Les analyses structurales menées par diffraction des rayons X ou microscopie électronique en transmission, ont permis de mettre en évidence la formation d'une phase cristallisée à température ambiante en toute fin d'insertion, c'est-à-dire à des potentiels proches de celui du couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ <sup>[14, 24, 49, 50]</sup>. Cette phase,  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , absente du diagramme binaire Li-Si, est analogue aux phases  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  et  $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ , qui, elles, sont considérées comme des phases thermodynamiquement stables. L'apparition de cette phase se traduit par un léger plateau en toute fin d'insertion, alors que sa destruction est mise en évidence par un plateau biphasé étendu à 440 mV (Figure 1.16), semblant indiquer une réaction biphasée  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{Si}$ <sup>3</sup>. Il est intéressant de noter qu'aucune autre phase n'a pu être mise en évidence par diffraction des rayons X sous sollicitation électrochimique, l'électrode restant amorphe si le potentiel n'atteint pas une valeur critique. Il faut noter que dans l'étude illustrée par la Figure 1.16, malgré une charge à 1 V après une décharge à un potentiel inférieur à celui de formation de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , le diffractogramme de l'électrode indique toujours la présence de cette phase cristallisée. La présence de cette phase, *a priori* en fin d'oxydation, a été attribuée au fait qu'une partie de la matière active s'est probablement déconnectée de l'électrode au cours de la désinsertion du lithium. Ceci semble plausible dans le sens où les électrodes composites semblent plus sujettes à l'isolation de matière active que les couches minces. La formation de nano-domaines cristallisés de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  ( $\approx 2\text{-}3\text{ nm}$ ) a été observée lors d'une analyse ex-situ par microscopie électronique à transmission (MET), en toute fin d'insertion<sup>[24]</sup>.

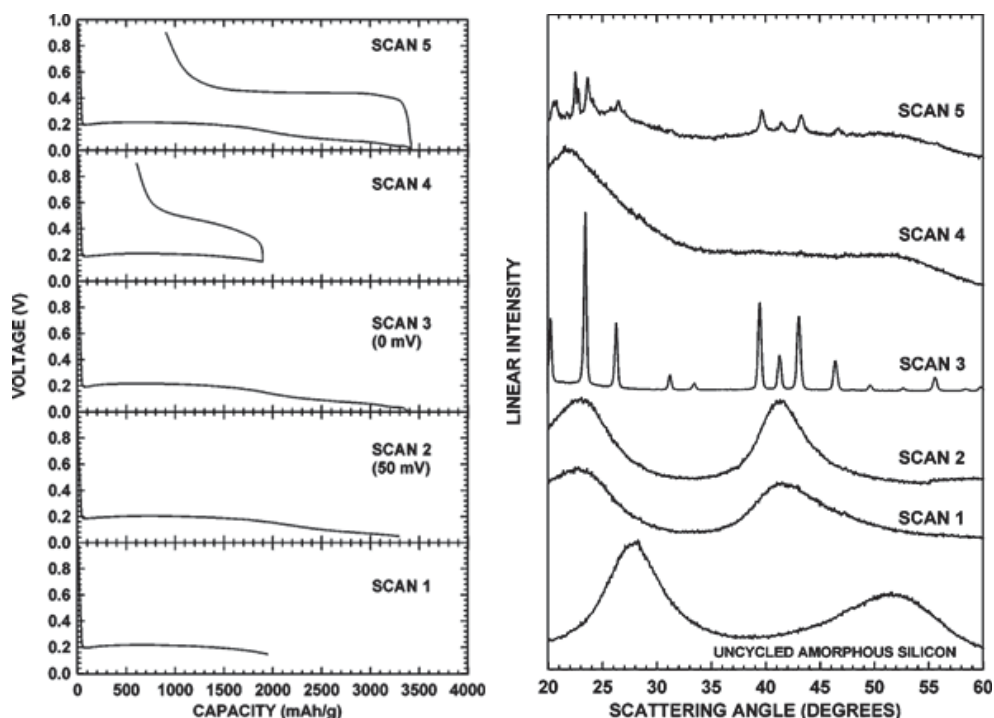


Figure 1.16 : Courbes de cyclage galvanostatique d'électrode à base de silicium (poudre), à différents états de décharge ou de charge, et leurs diffractogrammes correspondants<sup>[14]</sup>.

<sup>3</sup>  $\text{Li}_2\text{Si}$  ne constitue pas une phase à proprement parlé, mais plutôt une composition approximative de l'ensemble de l'électrode déterminée à partir de la longueur du plateau biphasé.

Les caractéristiques cristallographiques de la phase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  ont pu être déterminées par diffraction des rayons X (DRX)<sup>[14, 49]</sup>, et précisées par calcul DFT<sup>[93, 94]</sup>. La Figure 1.17 représente la configuration atomique autour d'un atome de silicium isolé. Le Tableau 1.3 regroupe les paramètres de maille et les positions atomiques des atomes de silicium et de lithium. Il convient de souligner que, dans cette phase, les atomes de silicium sont uniquement liés à des atomes de lithium.

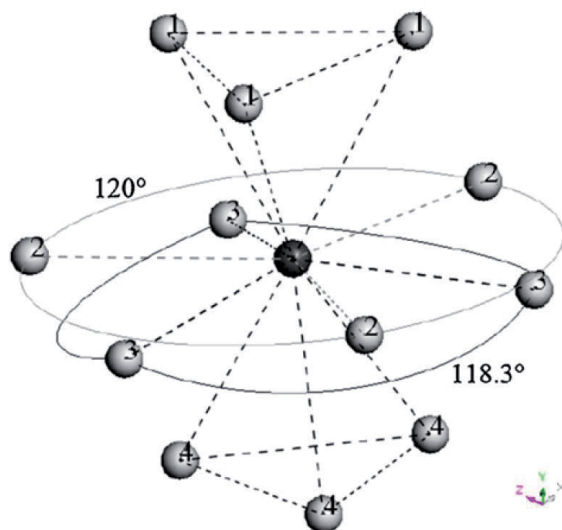


Figure 1.17 : Environnement d'un atome de silicium isolé (noir) dans la phase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ . Les atomes de lithium (gris) portant le même numéro sont équidistants de l'atome de silicium. 1 : 2,684 Å ; 2 : 2,826 Å ; 3 : 2,583 Å ; 4 : 2,764 Å.<sup>[94]</sup>

Tableau 1.3 : Paramètres cristallographiques de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ .

Travaux		Obrovac et al. <sup>[14]</sup>	Dahn et al. <sup>[49]</sup>	Kubota et al. <sup>[93]</sup>	Xu et al. <sup>[94]</sup>
Groupe d'espace		I-4-3d (cubique)			
Z		4			
a (Å)		10,685	10,777	10,60	10,466
Si (16c)	x	0,4588(2)	0,462	0,458	0,458
	y	0,4588(2)	0,462	0,458	0,458
	z	0,4588(2)	0,462	0,458	0,458
Li (48e)	x	0,118(1)	0,130	0,123	0,123
	y	0,156(1)	0,177	0,154	0,154
	z	0,961(1)	0,865	0,963	0,963
Li (12a)	x	0,375	0,375	0,375	0,375
	y	0	0	0	0
	z	0,25	0,25	0,25	0,25

Les conditions d'obtention de la phase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  ne sont pas clairement définies. Par exemple, quand Obrovac et Christensen<sup>[14]</sup> indiquent un potentiel limite de 50 mV à C/90, Hatchard et Dahn<sup>[49]</sup> parlent plutôt de 30 mV (C/48). De plus, il est souvent évoqué une épaisseur limite ( $2,5\text{ }\mu\text{m}$ <sup>[49]</sup>) en deçà de laquelle  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  ne se forme pas. Dans le cadre des travaux de thèse de Viet-Phong Phan<sup>[25]</sup>, il a été possible de mettre en évidence la formation de cette phase sur des couches minces de silicium amorphes de 400 nm d'épaisseur. De plus, la meilleure tenue en cyclage en électrolyte liquide des couches minces par rapport aux électrodes composites<sup>[20]</sup>, a permis de mettre en évidence la formation progressive de cette phase lors de l'insertion de lithium (Figure 1.18), caractérisée par l'apparition d'un léger plateau aux potentiels les plus réducteurs. Dans ce cas précis, des potentiels de fin de réduction inférieurs à -10 mV ont été nécessaires. La quantité de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  formée est quantifiable par la longueur du plateau d'oxydation à 440 mV. De plus, la réduction allant jusqu'au dépôt de lithium à la surface de l'électrode de silicium, montre qu'il n'est pas possible d'aller au-delà de la composition  $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ , à température ambiante, dans l'échelle de temps de l'expérimentation. Il est également intéressant de comparer les séquences #1 et #5 de la Figure 1.18. Alors que la séquence #1 prend fin à un potentiel de fin d'insertion inférieur (en valeur absolue) à celui de la séquence #5, la quantité de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  formée, mise en évidence lors de l'étape d'oxydation, est plus importante lors de cette dernière. Cette observation est également associée à une capacité insérée légèrement supérieure. Ce résultat montre que le potentiel de l'électrode n'est pas le paramètre prépondérant à la formation de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ . Il est alors préférable de considérer la capacité insérée, qui dépend certes du potentiel, mais également du régime de courant et de la morphologie de l'électrode. Ainsi, une électrode ayant effectué plusieurs cycles tendra à augmenter sa surface active du fait de la fissuration induite par les variations volumiques. Ce dernier point est illustré au chapitre 2 de ce manuscrit.

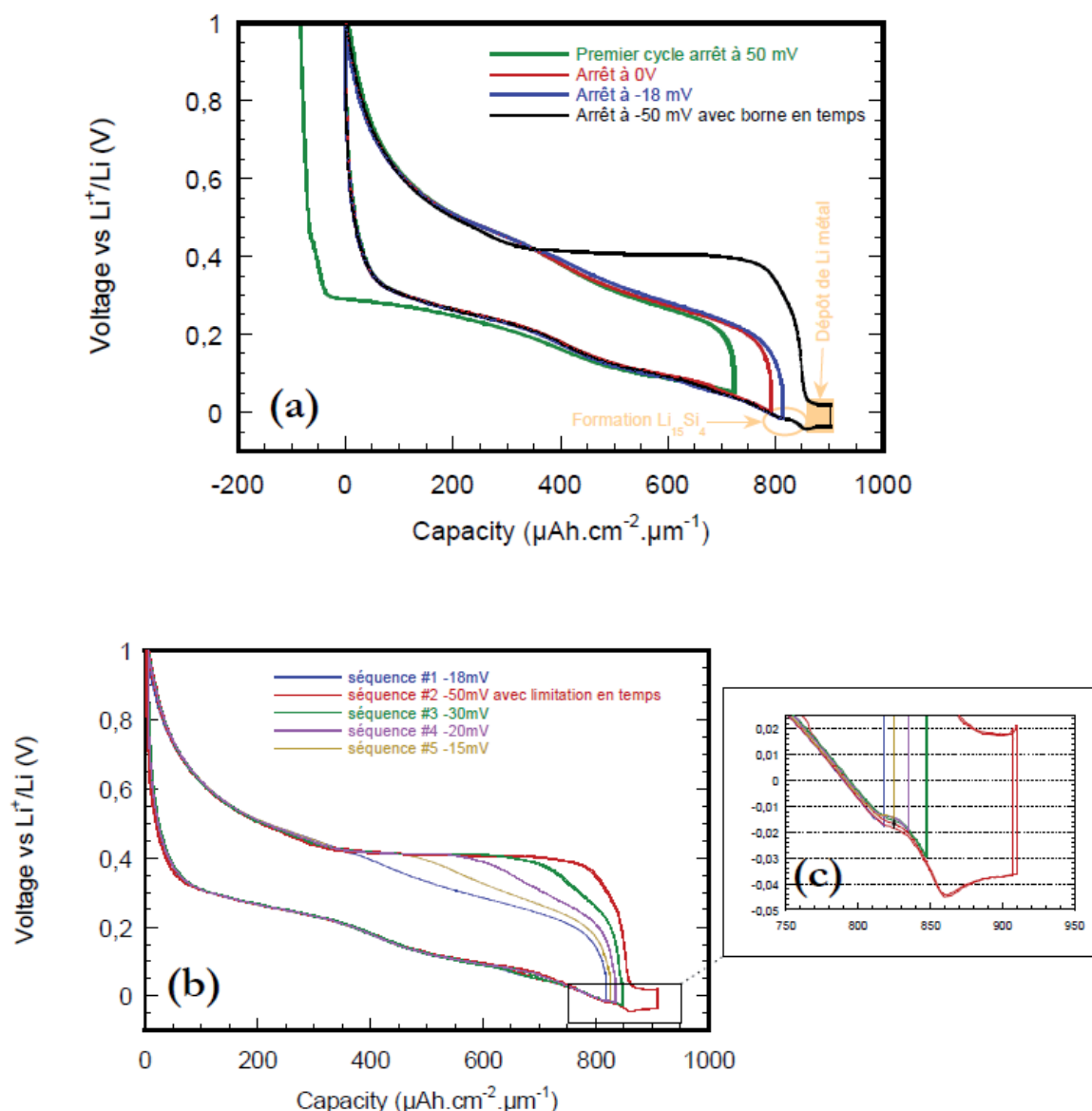


Figure 1.18 : Cyclage galvanostatique à  $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  d'une couche mince de silicium amorphe de 400 nm, avec différentes bornes basses de potentiel, illustrant la formation de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  entre -15 et -50 mV.<sup>[25]</sup>

Afin de comprendre l'origine de ces écarts par rapport aux données thermodynamiques, plusieurs compositions de  $\text{Li}_x\text{Si}$  ( $x = 1, 2, 3$  et  $3,75$ ) préparées électrochimiquement ont été analysées conjointement par DRX et DSC entre l'ambiante et  $400^\circ\text{C}$ <sup>[100]</sup> (Figure 1.19). Ces résultats montrent que les transitions entre phases amorphes et cristallisées se déroulent vers  $180^\circ\text{C}$ , ce qui se traduit par une réaction exothermique. Ceci explique la difficulté à former ces phases électrochimiquement à température ambiante. La phase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  subit une démixtion à une température supérieure à  $200^\circ\text{C}$ .

Plusieurs études montrent que la formation de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  au cours du cyclage nuit à la cyclabilité de l'électrode<sup>[26, 50, 101]</sup>. Les contraintes générées par la cristallisation endommageraient l'électrode. Il est donc suggéré de limiter le potentiel de fin d'insertion afin d'éviter cette cristallisation. Cependant, limiter le potentiel de fin d'insertion conduit également

à limiter la quantité de lithium inséré, et donc les variations volumiques. Il est alors difficile de déterminer l'implication de chacun de ces deux phénomènes dans la perte de cyclabilité.

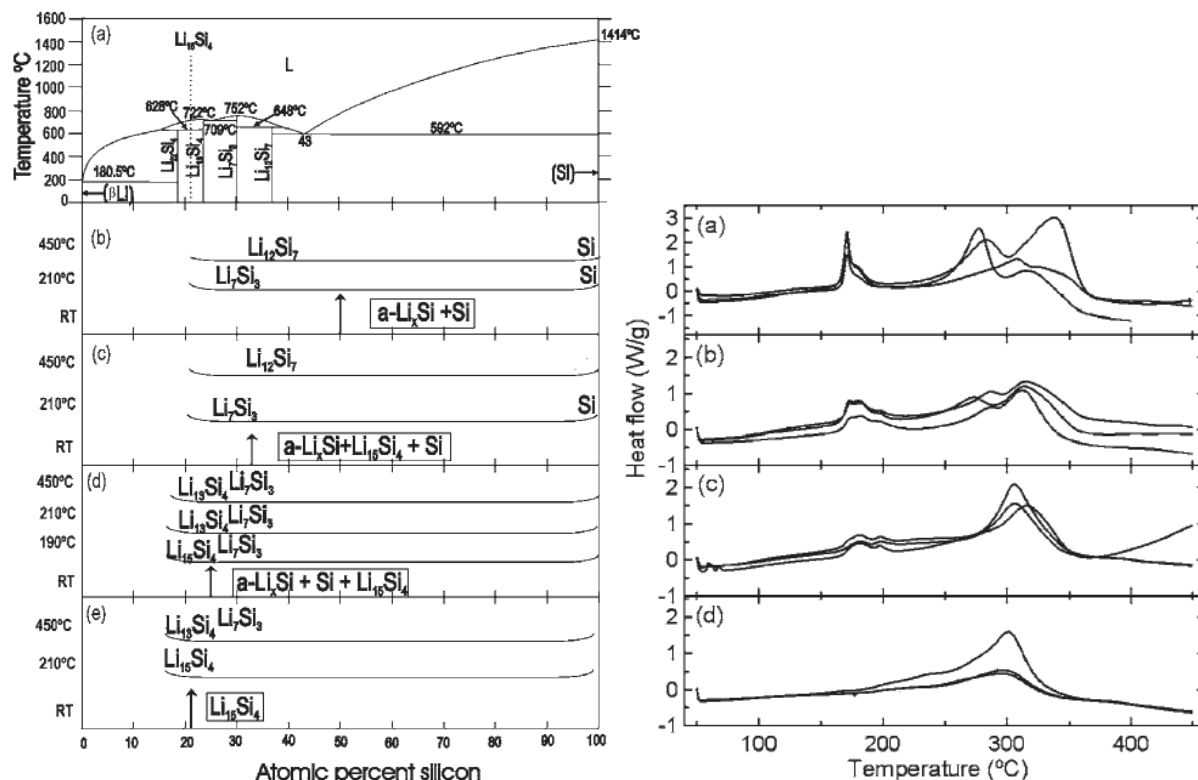


Figure 1.19 : À gauche : (a) diagramme de phase du système silicium-lithium (1985) ; phases détectées à l'issue du traitement thermique de (b) ' $\text{LiSi}$ ', (c) ' $\text{Li}_2\text{Si}$ ', (d) ' $\text{Li}_3\text{Si}$ ' et (e) ' $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ' préparés électrochimiquement. À droite : Profils DSC de (a) ' $\text{LiSi}$ ', (b) ' $\text{Li}_2\text{Si}$ ', (c) ' $\text{Li}_3\text{Si}$ ' et (d) ' $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ' [100].

### 1.5.1.3 Aspect cinétique

Plusieurs travaux ont tenté de quantifier la cinétique de diffusion du lithium dans le silicium. Le Tableau 1.4 synthétise les principaux résultats obtenus. En moyenne, les valeurs obtenues se situent autour de  $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Plusieurs études mettent en évidence la variabilité de cette valeur en fonction, à la fois, de la teneur en lithium de l'alliage et de l'étape considérée (charge ou décharge) comme l'illustre la Figure 1.20.

Le problème des approches mentionnées est que la diffusion du lithium dans le silicium est considérée comme de la diffusion dont l'approche phénoménologique est régie par les lois de Fick. Or, dans ce cas, au vu des quantités de lithium mises en jeu, cette approche n'est vérifiable qu'en début d'insertion. Lorsque le lithium « diffuse » dans un ' $\text{Li}_3\text{Si}$ ' par exemple, il est difficile de considérer le matériau hôte comme du silicium à proprement parlé. De plus, de part les variations volumiques que subit l'électrode, la diffusion du lithium s'accompagne irrémédiablement de la diffusion du silicium en sens opposé. Ce dernier point a pu être simulé à partir d'un modèle par éléments finis et montre que la diffusion du silicium dans le lithium est clairement le paramètre limitant dans la diffusion apparente mesurée expérimentalement [102].



Tableau 1.4 : Valeur du coefficient de diffusion apparent du silicium dans la littérature (GITT : galvanostatic intermittent titration).

Travaux	Système	Coefficient de diffusion apparent ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	Technique
Yoshimura et al. <sup>[27]</sup>	Couches minces (50 - 1400nm)	$10^{-10}$ (1400 nm) – $10^{-13}$ (50 nm)	Voltampérométrie
Kulova et al. <sup>[28]</sup>	Couche mince a-Si:H (250 nm)	$10^{-13}$	Impédance
Ding et al. <sup>[29]</sup>	Électrode composite (poudre Si : 50 nm)	$5,1.10^{-12}$ $10^{-12}$ – $10^{-13}$ $10^{-11}$ – $10^{-12}$	Voltampérométrie Impédance GITT
Zang et al. <sup>[30]</sup>	Couches « minces » (6000 nm)	$6,69. 10^{-13}$ – $7,02. 10^{-12}$	Impédance
Phan <sup>[25]</sup>	Couche mince (100 nm) en système tout solide	$2.10^{-16}$ – $8.10^{-14}$	GITT
Xie et al. <sup>[31]</sup>	Couches minces	$10^{-12}$ – $10^{-13}$	Impédance
Georgios et al. <sup>[103]</sup>	Simulation	$10^{-12}$	DFT

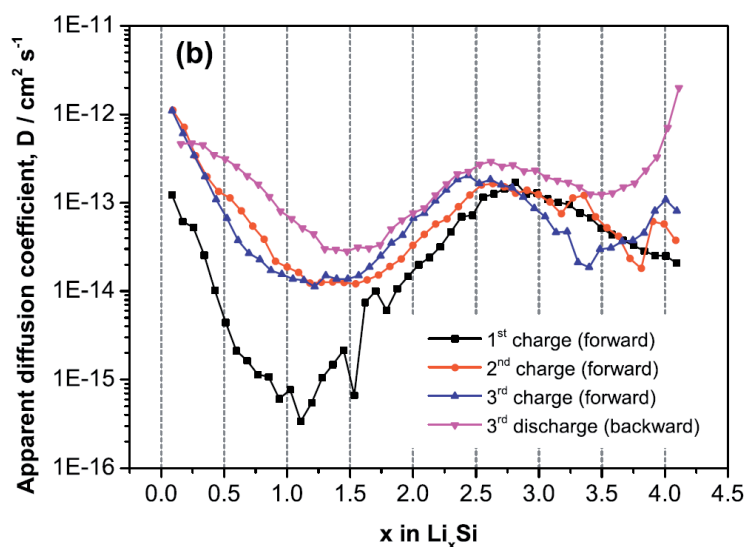


Figure 1.20 : Coefficient de diffusion du lithium déterminé par GITT, en fonction de la quantité de lithium inséré d'une couche de silicium de 1600 nm déposée par CVD. Dans ces travaux, les auteurs considèrent que la charge correspond à l'insertion de lithium.<sup>[32]</sup>

#### 1.5.1.4 Mécanismes de lithiation-délithiation du silicium

La caractérisation par PITT (potentiostatic intermittent titration) d'une couche mince de silicium de 100 nm (Figure 1.21) a permis d'observer une réponse en courant typique d'un mécanisme de « germination-croissance »<sup>[25]</sup>. Ce type de comportement a déjà été observé (Figure 1.22) dans le cas d'un électrodépôt de cobalt sur un substrat d'or<sup>[104]</sup>. La différence de



temps caractéristique (30 min pour le système Si-Li contre 10 s pour l'électrodépôt de cobalt) a été attribuée au fait que le processus a lieu en phase solide. Ainsi, la notion de coefficient de diffusion *apparent* semble plus justifiée du fait que les processus régissant la diffusion du lithium dans le silicium ne peuvent pas être décrits par les lois de Fick.

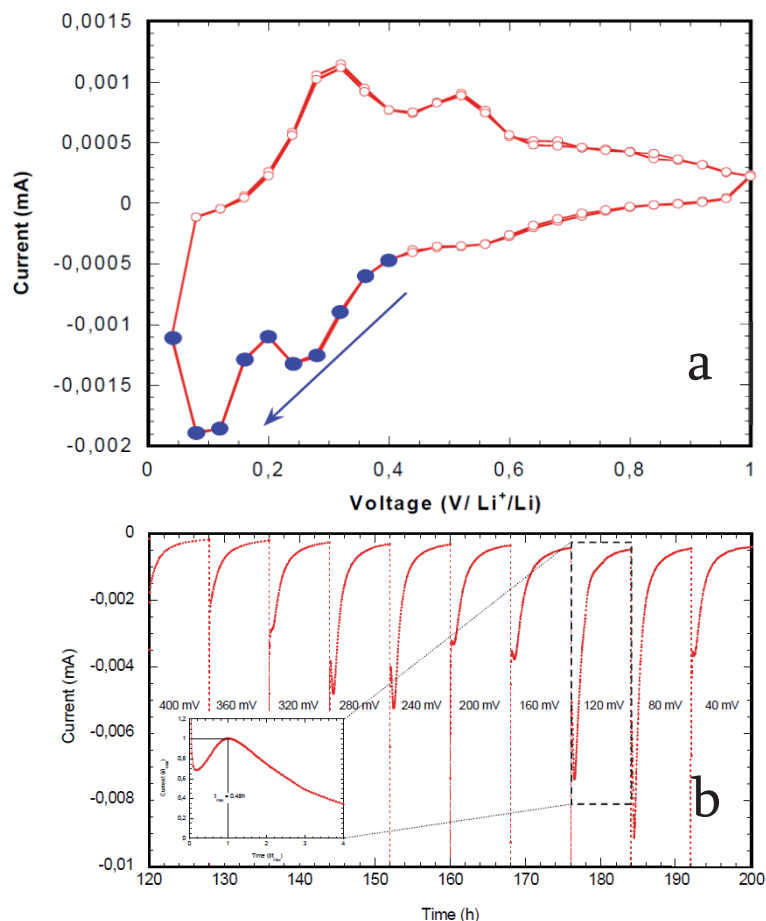


Figure 1.21 : (a) Voltampérogramme d'une couche mince de 100 nm de silicium, caractérisée par PITT avec des sauts de potentiel de 40 mV toutes les 8 h. (b) Courbes chronoampérométriques à différents potentiels de décharge correspondant aux « marqueurs » de la figure a.<sup>[25]</sup>

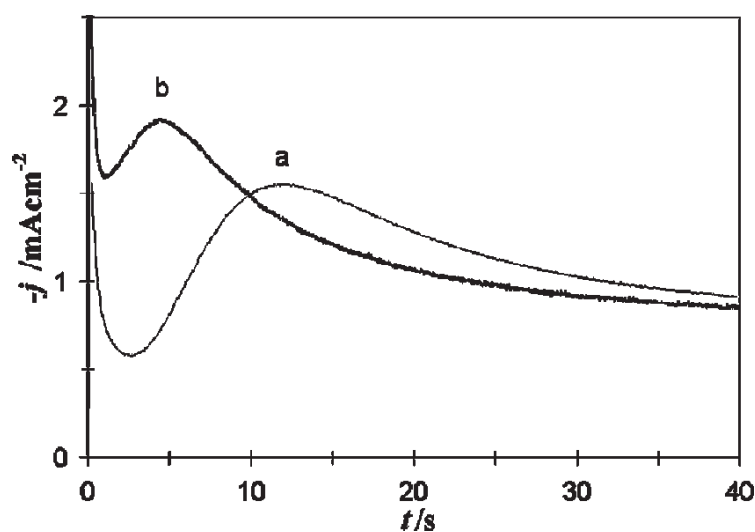


Figure 1.22 : Évolution de la densité de courant transitoire en fonction du temps pendant l'électrodépôt de cobalt sur différents substrats d'or (a) monocristallin et (b) polycristallin.<sup>[104]</sup>

Les mécanismes de lithiation/délithiation du silicium ont été étudiés par spectroscopie Mössbauer<sup>[105]</sup>, RMN<sup>[95, 106]</sup> et PDF<sup>[107]</sup> (Pair Distribution Function). Tout d'abord, la réaction d'insertion du lithium dans des électrodes de  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  a été suivie par spectroscopie Mössbauer et par diffraction des rayons X<sup>[105]</sup>. Deux compositions d'électrodes ont été analysées :  $\text{Si}_{87}\text{Sn}_{13}$  et  $\text{Si}_{93}\text{Sn}_7$ , toutes deux amorphes où l'étain sert de sonde. L'analyse de l'environnement proche de l'étain au cours de la décharge a permis de donner une explication quant à la présence de deux « étapes » principales d'insertion, clairement visibles sur la courbe de voltampérométrie d'une électrode de silicium (Figure 1.15). Il est avancé que la limite entre les deux étapes est attribuable à une composition précise ( $\text{Li}_{2,3}\text{Si}$ ), qui correspondrait à la situation où tous les atomes de silicium sont environnés d'atomes de lithium. Ce résultat est relativement surprenant dans le sens où un rapport  $\text{Li}/\text{Si} = 2,3$  semble faible pour permettre au silicium d'être totalement entouré d'atomes de lithium. En effet, en considérant un rapport  $\text{Li}/\text{Si} = 3,25$  (ce qui correspondrait à la phase  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ), les atomes de silicium sont encore en partie liés deux à deux (Figure 1.12).

Plus récemment, de nouvelles informations ont été apportées par le couplage de résultats RMN et PDF (Pair Distribution Function) afin de proposer un modèle de lithiation et de délithiation du silicium cristallin<sup>[95, 106, 107]</sup> (bien que ces deux techniques donnent une réponse globale de l'échantillon analysé, ne prenant donc pas en compte les gradients de concentration au sein du matériau). La Figure 1.23 illustre les quatre mécanismes proposés :

- au cours de la lithiation du silicium cristallisé :
  - Étape 1 : au tout début de la lithiation, le lithium s'insère dans les sites interstitiels du réseau cristallin du silicium, affaiblissant les liaisons Si-Si.
  - Étape 2 : lorsque la lithiation se poursuit, certaines liaisons Si-Si se rompent, conduisant à la formation de nano-clusters de silicium entourés par du lithium. À ce stade, il y a compétition entre la fracture des liaisons Si-Si des nano-clusters et celles du silicium cristallin (bulk). Cette dernière étant défavorable cinétiquement (forte énergie d'activation, surtout dans le cas du silicium cristallin), il est plus simple de séparer les nano-clusters que de poursuivre l'insertion du lithium au cœur du silicium dans le bulk. La cristallisation de l'alliage Si-Li, prévu thermodynamiquement, n'est clairement pas favorable cinétiquement car la zone amorphe semble dépourvue d'atomes de silicium correctement liés pour envisager une cristallisation qui impliquerait la fracture de liaisons Si-Si et la migration de silicium.
  - Étape 3 : cette lithiation continue jusqu'à consommation complète du silicium, autour de 85 mV.
  - Étape 4 : au-delà, on assiste à une fracturation complète des nano-clusters de silicium restants, conduisant à un isolement des atomes de silicium au milieu d'atomes de lithium. Cet environnement est favorable à la nucléation des germes de la phase cristalline  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ .

- au cours de la délithiation du silicium cristallisé :
  - Étape 5 : lors de la première charge, la bonne diffusion du lithium dans ces phases lithiées (mise en évidence par RMN) permet de délithier la surface comme le bulk. Ceci est favorisé par la présence de la phase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ .
  - Étape 6 : cette délithiation conduit à la formation de nano-clusters de silicium à l'origine de la phase amorphe de silicium. À ce stade, la croissance semble plus favorable que la nucléation, cette dernière impliquant au moins deux atomes de silicium, fortement chargé<sup>4</sup> dans la phase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , migrant et se combinant. Par contre, un nucléus déjà formé permet de répartir les charges entre les atomes de silicium qui le composent, facilitant l'ajout d'un nouvel atome.
  - Étape 7 : ainsi, on assiste à la conversion d'une phase lithiée avec des atomes de silicium isolés vers une structure amorphe de silicium.
- au cours de la lithiation du silicium amorphe (2<sup>ème</sup> cycle) :
  - Étape 12 : dans le cas où la lithiation n'est pas complète (pas de formation de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ), les nano-clusters de silicium ne sont pas totalement détruits, et créent plus facilement (rapidement) des sites de nucléation à l'origine de la formation de silicium amorphe. Ceci pourrait expliquer la 'sur-polarisation' lors de la charge induite par la cristallisation de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ .
  - Étapes 8 et 9 : lors de la seconde décharge, le lithium s'insère plus facilement dans le silicium amorphe, isolant des clusters de silicium sur l'ensemble de l'électrode, et non plus uniquement à la surface comme cela était le cas lors de la première décharge. Ceci serait une explication pour le plus haut potentiel d'insertion observé à partir de la seconde décharge.

Cette lithiation préférentielle des premières couches lithiées a été depuis confirmée par des observations MET *in-situ* de nanoparticules<sup>[108, 109]</sup> (Figure 1.24), de nanofils<sup>[110, 111]</sup> et de plots de silicium amorphe<sup>[112]</sup>, mais également par spectroscopie Auger sur des nanoparticules de silicium amorphe<sup>[113]</sup>. De plus, il a été mis en évidence une forte dépendance de la cinétique de lithiation vis-à-vis de l'orientation cristallographique du silicium (Figure 1.25)<sup>[114]</sup>. Les directions préférentielles sont, par ordre décroissant,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$ . Ceci semble être corrélé à l'espacement observé entre les atomes, et donc les forces de liaisons associées.

<sup>4</sup> Au sein de la phase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , la différence d'électronégativité entre le lithium et le silicium tend à délocaliser le nuage atomique vers les atomes de silicium.

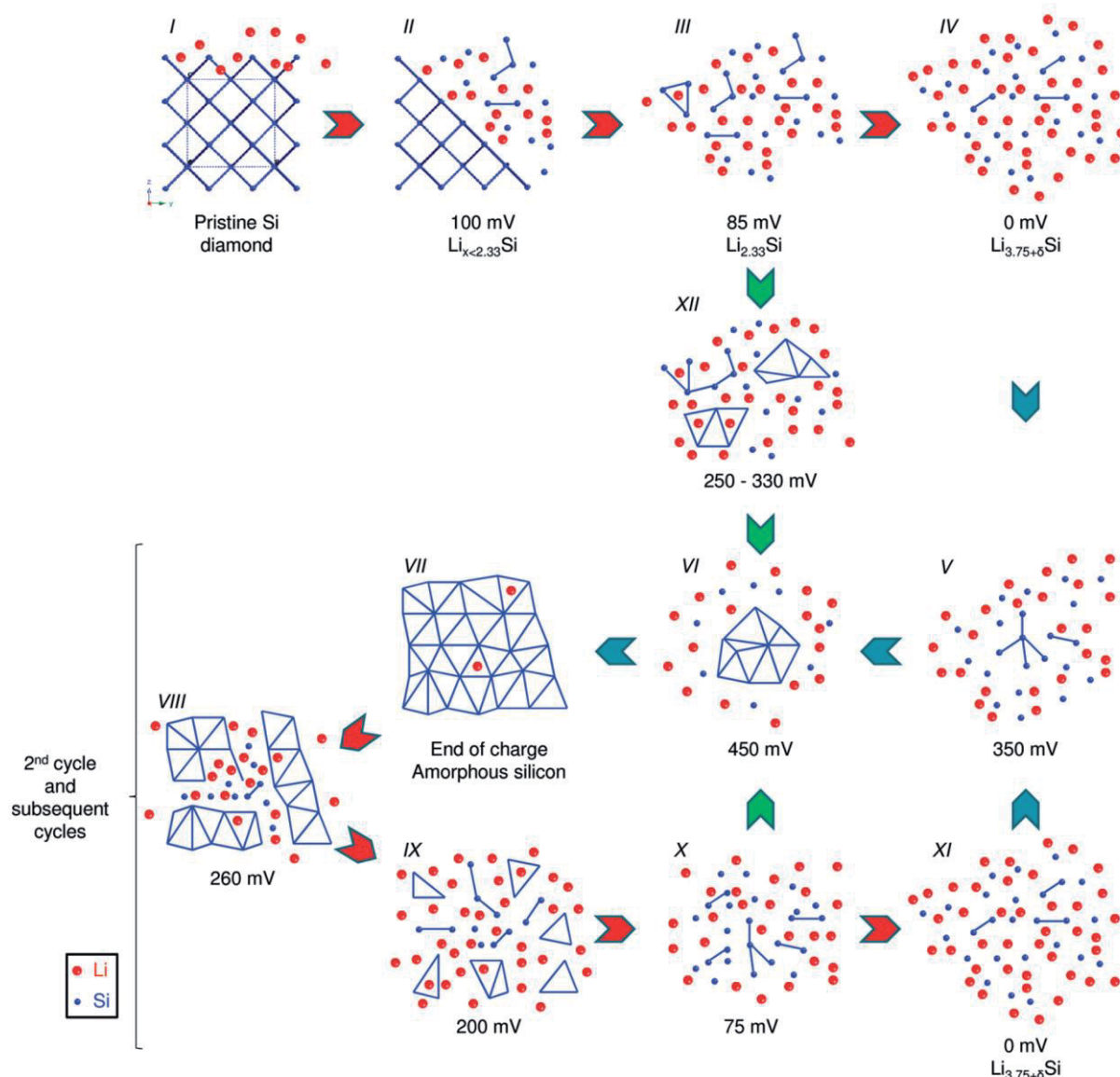


Figure 1.23 : Illustration des mécanismes de lithiation et délithiation du Si<sup>[107]</sup>. Les étapes I à IV correspondent à la lithiation du silicium cristallin réduit jusqu'à 0 mV/Li+/Li. Les flèches rouges indiquent les étapes de décharge, alors que les bleues et vertes, celles de charge. Les étapes V à VIII correspondent à la délithiation du silicium totalement lithié. Enfin, les étapes VIII à XI correspondent à la lithiation complète du silicium (devenu) amorphe au cours des cycles suivants.

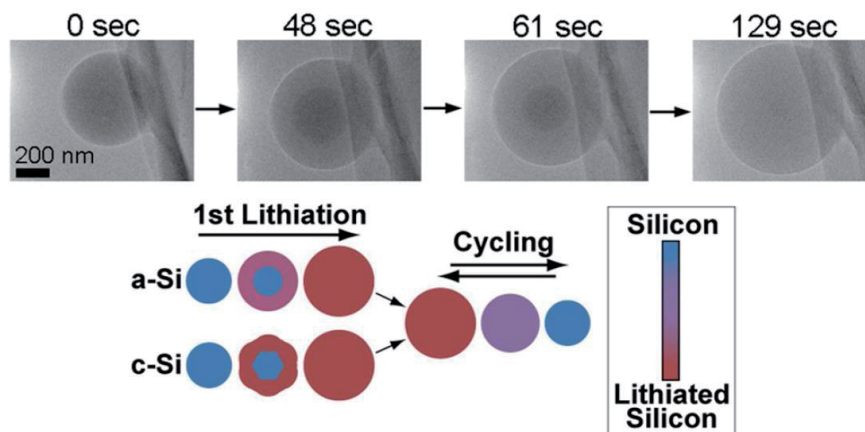


Figure 1.24 : Observation par MET in-situ de la lithiation d'une nanoparticule de silicium amorphe.<sup>[109]</sup>

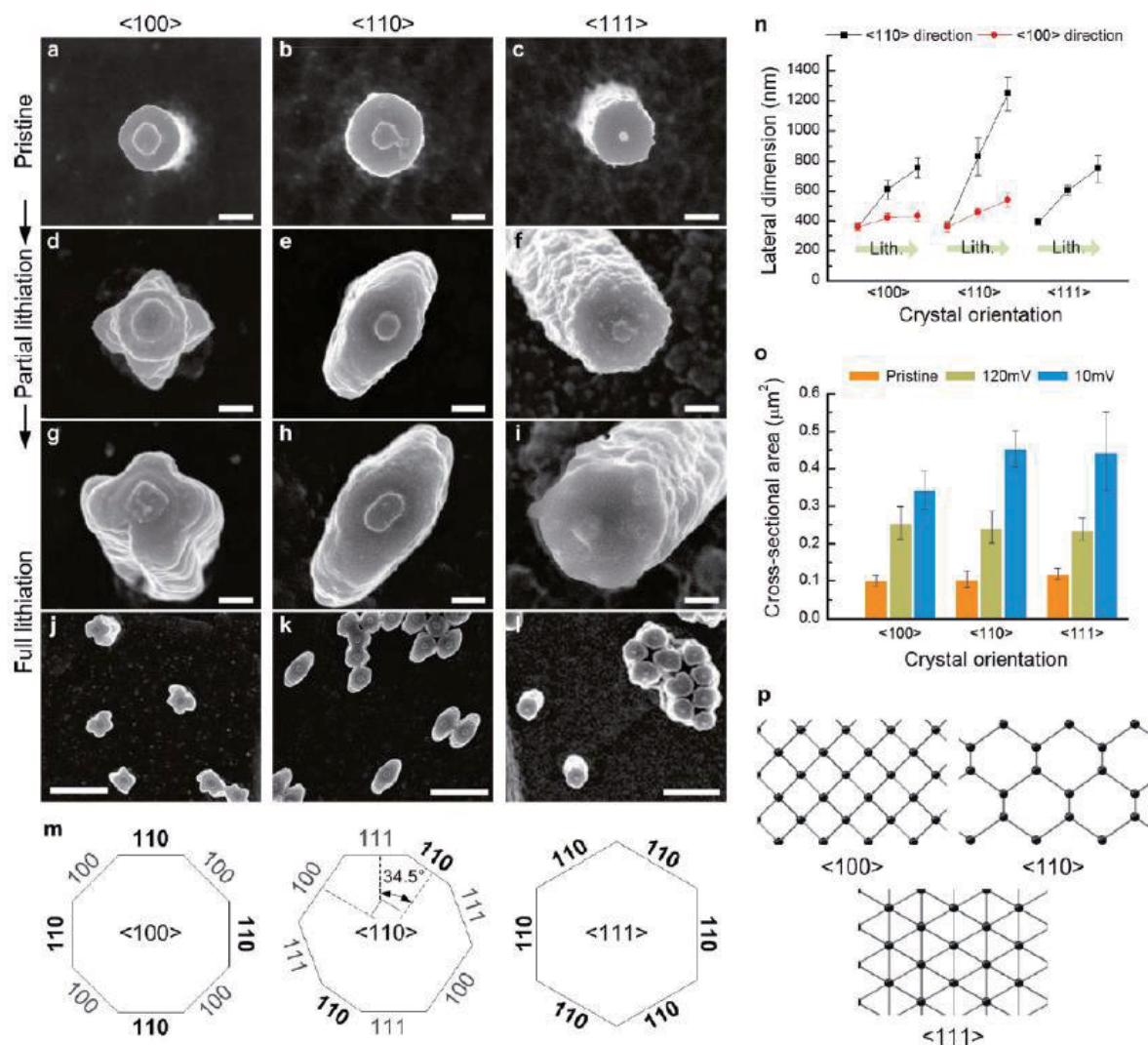


Figure 1.25 : Expansion latérale anisotrope de nanoplots de silicium cristallins présentant 3 orientations cristallographiques différentes (<100>, <110> et <111>) lors de la lithiation. (a-l) Vues MEB de dessus de ces nanoplots. Les deuxièmes (d-f) et troisièmes (g-i) lignes correspondent à des potentiels d'insertion de 120 et 10 mV/Li<sup>+</sup>/Li, respectivement. Les barres d'échelle correspondent à 200 nm (a-i) et 2 µm (j-l). Données statistiques des évolutions des dimensions latérales(n) et de la hauteur des plots (o) lors de la lithiation selon leurs orientations cristallographiques. (p) Vues selon 3 directions de la maille cubique diamant, où la direction <110> laisse apparaître le plus grand espacement entre les atomes.<sup>[114]</sup>

Récemment, un mécanisme de lithiation cœur-coquille a été observé sur des nanoparticules de silicium amorphe<sup>[109]</sup>. Ceci est d'autant plus remarquable que ce phénomène disparaît dès la deuxième insertion, alors que le silicium à l'issue du premier cycle est également amorphe.

Lors de la délithiation, dans des conditions habituelles de sollicitation, la mobilité des atomes de silicium (clairement inférieure à celle des ions Li<sup>+</sup><sup>[102]</sup>) n'est pas suffisante pour qu'ils puissent se lier entre eux selon l'agencement le plus stable thermodynamiquement. Ainsi, dès la fin de la première désinsertion, le silicium dont des liaisons ont été rompues lors de la lithiation devient amorphe. Par conséquent, dès le deuxième cycle, la lithiation se fait dans un matériau amorphe. De plus, cette faible mobilité peut conduire à la formation de nanoporosité. Ceci a également pu être observé sur des nanoparticules<sup>[108]</sup> et des nanofils<sup>[115]</sup> de silicium. Les conséquences de cette nanoporosité sont visibles à l'échelle micrométrique, où l'épaisseur de



couches minces de silicium a sensiblement augmenté après plusieurs cycles, pour un état de charge donné<sup>[52]</sup> (Figure 1.26). Il est également probable que cette nanoporosité varie en fonction du régime de charge (delithiation) appliqué. Ceci met donc en évidence des mécanismes de déformations plastiques<sup>[102, 116]</sup>.

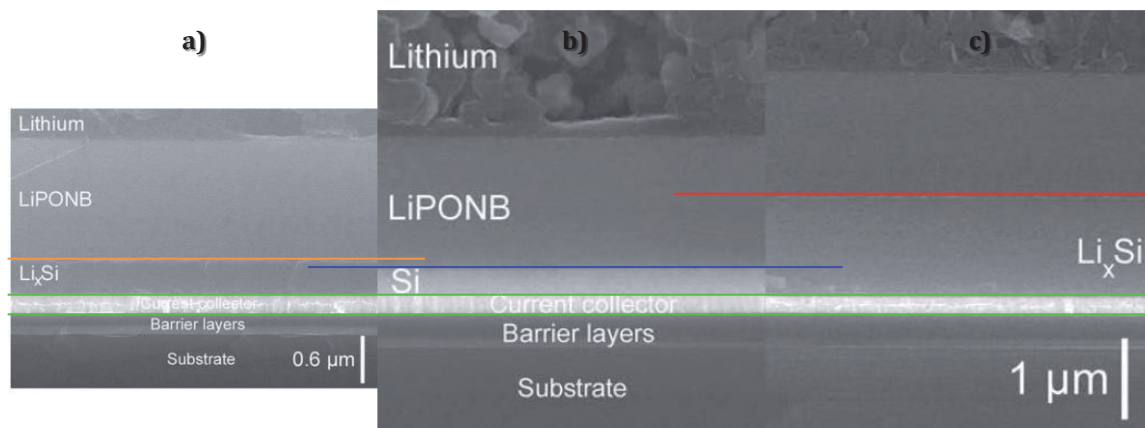


Figure 1.26 : Vues MEB en section de coupes FIB d'empilement Si/LiPONB/Li a) après 1500 cycles à l'état délithié, b) après dépôt et c) en fin de première insertion<sup>[52]</sup>.

Au cœur des préoccupations, les variations volumiques peuvent être évaluées à partir des caractéristiques cristallographiques des phases thermodynamiquement stables lors de l'insertion de lithium. Une étude par dynamique moléculaire *ab initio* a montré que les variations volumiques sont légèrement plus importantes lorsque le silicium est amorphe (Figure 1.27).

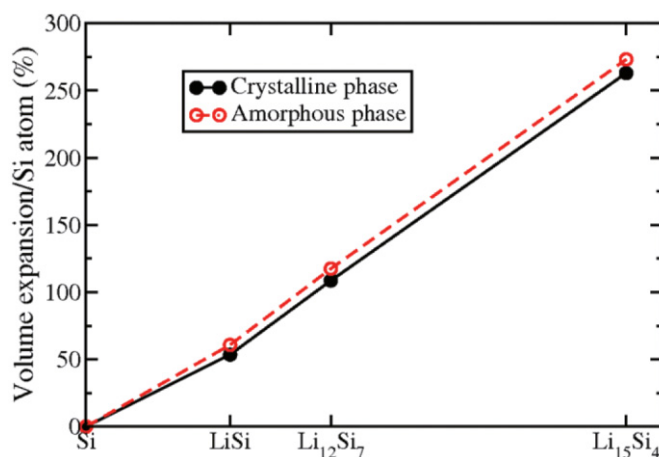


Figure 1.27 : Évolution des variations volumiques de 'Li<sub>x</sub>Si' en fonction de sa teneur en lithium et de la nature des phases formées.<sup>[117]</sup>

Par ailleurs, ces variations volumiques ont pu également être quantifiées par AFM<sup>[118]</sup> et sont à l'origine de fortes contraintes au sein de l'électrode<sup>[102, 108, 119]</sup>. Lorsque le matériau est amorphe, les variations volumiques sont isotropes en l'absence de contraintes externes<sup>[120]</sup>. Cependant, d'un point de vue pratique, plusieurs éléments de l'accumulateur tendent à contraindre la matière active et notamment le substrat. Cela peut ainsi donner lieu à des variations volumiques anisotropes couplées à l'apparition de contraintes de cisaillement à l'interface électrode/substrat. De plus, les limitations cinétiques mentionnées précédemment conduisent à l'apparition d'un gradient de concentration au sein même du matériau, générant de

nouvelles contraintes de cisaillement sur son épaisseur, et notamment à fort régime de courant<sup>[119, 121]</sup>.

Les conséquences pratiques de ces variations volumiques ont très rapidement pu être mises en évidence, notamment dans le cas de couches minces de silicium (Figure 1.28), où il est habituellement observé la formation d'îlots séparés par de larges fissures traversantes, laissant clairement apparaître le substrat.

La modulation de la composition avec une si grande variation du taux de lithium modifie également plusieurs propriétés physiques du matériau. C'est le cas par exemple des propriétés mécaniques<sup>[122-124]</sup>. D'une manière générale, l'augmentation du taux de lithium entraîne une diminution de la rigidité du matériau, avec un module d'Young passant de  $\sim 80$  GPa pour une couche mince de silicium amorphe, à  $\sim 12$  GPa pour  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , alors que le lithium métallique se situe autour de 5 GPa. Il en est de même pour la résistance à la rupture qui passe de 3,6 GPa à 0,72 GPa. L'enrichissement en lithium du silicium permet d'améliorer sa ductilité. La conductivité électronique est également modifiée<sup>[125]</sup> et augmente de 4 ordres de grandeur entre l'état délithié et lithié (Figure 1.29).

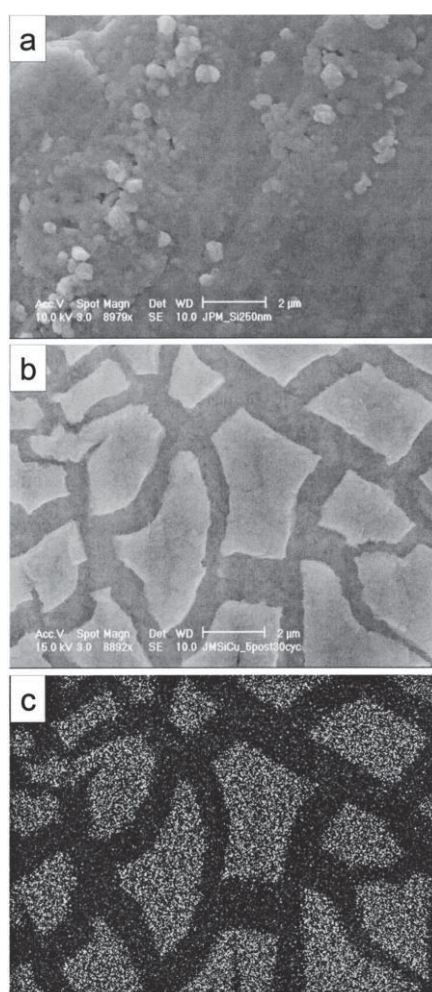


Figure 1.28 : Vues MEB d'une couche mince de silicium de 250 nm déposée sur un substrat de cuivre, après le dépôt (a) et après 30 cycles à C/2,5 en électrode secondaire (b), et en EDX (c).<sup>[126]</sup>

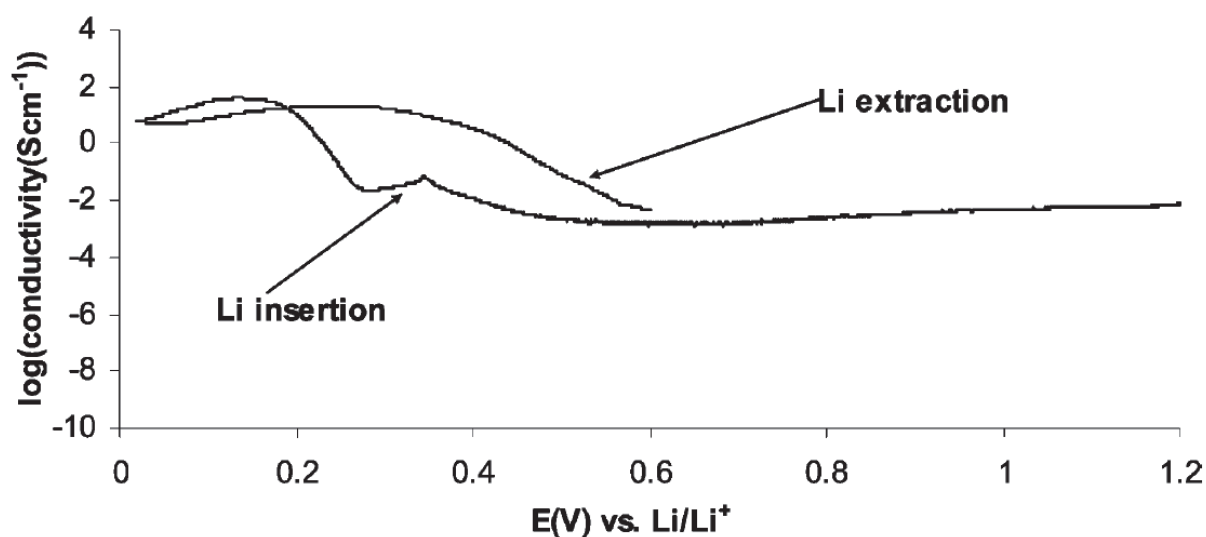


Figure 1.29 : Évolution de la conductivité électronique d'une électrode de silicium lors d'un cycle électrochimique face à du lithium.<sup>[125]</sup>

Pour résumer, les mécanismes de lithiation-délithiation du silicium ne sont pas totalement compris. De plus, celui-ci se caractérise par une faible diffusion des ions  $\text{Li}^+$ , ainsi que de fortes variations volumiques inhérentes à sa forte capacité, mais généralement considérées comme le phénomène responsable de sa faible cyclabilité en électrolyte liquide.

### 1.5.2. Voies d'amélioration du comportement électrochimique

Pour s'affranchir de ces limitations, plusieurs axes de recherche ont été étudiés.

#### 1.5.2.1 Limitation de la fenêtre de potentiel

La première approche pour limiter les effets des variations volumiques au sein de l'électrode a été simplement de limiter le potentiel de fin d'insertion ou d'ajuster la capacité insérée<sup>[50, 127, 128]</sup>. Cette démarche n'aura finalement que peu d'impact sur la capacité spécifique de l'accumulateur complet tant que le silicium travaille au-delà de  $1000 \text{ mAh.g}^{-1}$ , comme évoqué précédemment dans ce manuscrit (Figure 1.6). Il en résulte une nette amélioration (mais insuffisante) de la cyclabilité, attribuée à une moindre perte de matière active induite par les variations volumiques.

#### 1.5.2.2 Nanostructuration simple

La réduction de dimension à l'échelle nanométrique<sup>5</sup> de la matière active est une stratégie fortement étudiée avec pour objectifs de diminuer l'impact de la faible diffusivité du lithium

<sup>5</sup> Il convient de préciser que le terme de *nanomatériau* est parfois employé de manière abusive par rapport à sa définition la plus courante qui stipule qu'un *nanomatériau* est un matériau dont au moins une des dimensions est comprises entre 1 et 100 nm. Une particule de 150 nm de diamètre caractéristique n'est donc pas, en toute rigueur, une nanoparticule. Cependant, par souci de lisibilité, certains écarts à cette définition pourront être observés dans ce manuscrit, en précisant systématiquement les dimensions caractéristiques du matériau étudié.



dans le silicium, ainsi que les effets néfastes des variations volumiques. L'augmentation du rapport surface/volume permet d'augmenter la surface d'échange avec l'électrolyte, tout en réduisant la longueur des chemins de diffusion du lithium. D'un point de vue mécanique, la réduction d'échelle amplifie la contribution relative de l'énergie de surface, assurant alors une meilleure accommodation des contraintes<sup>[23, 129, 130]</sup>. Cette réduction peut être réalisée à plusieurs dimensions.

### 1.5.2.3 Nanoparticules

La première approche a été celle d'une nanostructuration à 3 dimensions, c'est-à-dire à la mise en œuvre de nanoparticules<sup>[13, 22, 130-135]</sup>. Celle-ci a permis des gains notables à la fois en termes de cyclabilité et de puissance par rapport aux poudres micrométriques. Cependant, la taille critique des particules dépend des travaux. Par exemple, une étude par MET in-situ met en évidence la limitation des dommages que subissent les nanoparticules<sup>[130]</sup> et détermine que la dimension caractéristique critique est de l'ordre de 150 nm, alors que par simple comparaison des performances électrochimiques, 10 nm semble être une taille plus adaptée pour d'autres auteurs<sup>[135]</sup>. Cette diversité des recommandations met en évidence que la taille des particules n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. Leur morphologie<sup>[136]</sup> et leur formulation<sup>[133, 137-144]</sup> sont également des points clefs. Les « recettes » développées dans le cas du graphite ne peuvent pas être appliquées à la mise en forme d'électrodes à base de silicium du fait de contraintes totalement différentes, notamment en matière de variations volumiques. Il a d'ailleurs été montré que le PVDF (polyfluorure de vinylidène), largement utilisé dans le cas du graphite, n'est pas adapté au silicium<sup>[145]</sup>. Ainsi, de nouvelles alternatives ont été recherchées, et parmi elles, la CMC (carboxymethyl cellulose) semble présenter des résultats prometteurs<sup>[128, 137, 138, 143, 145-147]</sup>. Ceci est plutôt inattendu du fait de la faible élasticité de la CMC (10 %) par rapport au PVDF (25 %) et semble montrer que ce paramètre n'est pas le seul à prendre en compte dans le choix du liant. Il a été montré que la CMC forme des liaisons chimiques entre les particules de silicium et le noir de carbone via ses groupements carboxyliques, assurant ainsi une meilleure cohésion de l'électrode lors du cyclage, et ce malgré les variations volumiques<sup>[128, 143, 147]</sup>. De plus, ce liant a la particularité d'être soluble dans l'eau, ce qui constitue un gros avantage en cas d'industrialisation. Plus récemment, des chercheurs<sup>[140]</sup> ont obtenu de bons résultats avec un polymère réticulé formé à partir de CMC et de PAA (polyacrylic acid) (Figure 1.30). Enfin, une approche innovante a donné lieu à de très bons résultats<sup>[141]</sup>. Leur objectif a été de concevoir un polymère conducteur, permettant de s'affranchir de l'utilisation de charges conductrices et de limiter la perte de percolation lors du cyclage due aux variations volumiques. Le polymère a également été conçu pour ne pas perdre ses propriétés conductrices à des potentiels très réducteurs. Ainsi, le PFFOMB (poly(9,9-dioctylfluorene-co-fluorenone-co-methylbenzoic acid)) a permis d'obtenir une excellente cyclabilité sur 650 cycles, associée à une capacité supérieure à 1400 mAh.g<sup>-1</sup> en considérant la masse totale de l'électrode (Figure 1.31). La réponse à fort courant est également très correcte et ce polymère a donné lieu à un brevet. Il est dommage qu'aucune précision ne soit donnée par rapport au rendement faradique en dehors de la Figure 1.31b.

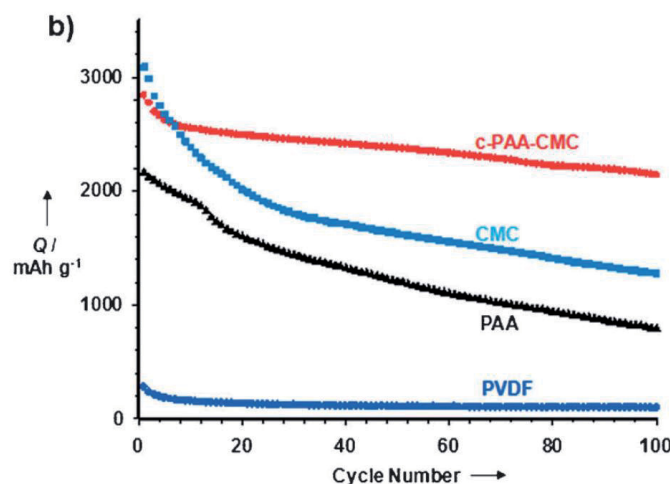


Figure 1.30 : Influence de la nature du liant sur la tenue en cyclage d'électrodes à base de silicium.<sup>[140]</sup>

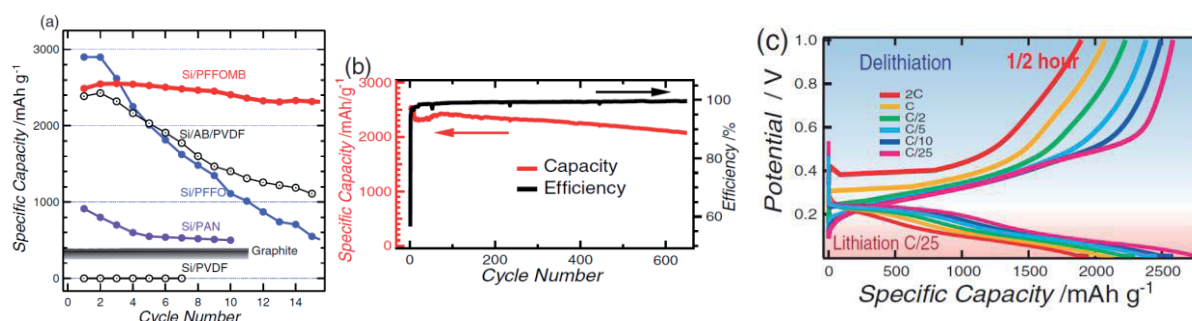


Figure 1.31 : Performances électrochimiques de l'électrode composite Si/PFFOMB. (a) Comportement électrochimique lors des premiers cycles de polymères conducteurs associés au silicium, à C/10. (b) Tenue en cyclage de l'électrode Si/PFFOMB entre 0,01 et 1 V, à C/10. (c) Influence du régime lors de la délithiation sur les profils électrochimiques. Les données en lithiation ont été obtenues à C/25 directement à la suite des délithiations correspondantes. Les capacités sont exprimées par rapport à la masse de silicium.<sup>[141]</sup>

Une autre démarche consiste à limiter les dommages générés par les variations volumiques en diluant la matière active dans une grande quantité de liant et de charges<sup>[146]</sup>. Cette approche est rendue possible par le fait qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une grande différence de capacité spécifique entre les deux électrodes (positive et négative), comme explicité précédemment. De plus, cette approche a l'avantage de ne pas nuire à la densité d'énergie, comme cela pourrait être le cas en limitant la quantité de lithium insérée, car le silicium travaille alors sur une large gamme de capacité. Bien que les cyclabilités reportées soient correctes pour des électrodes à base de nanoparticules, ce système souffre d'une forte résistivité, due à une trop grande quantité de liant et à une mauvaise percolation électronique, empêchant la matière active de travailler à fort courant. Par ailleurs, cette formulation ne permet pas de limiter les réactions parasites avec l'électrolyte.

La morphologie des charges (additifs conducteurs) a également une grande influence sur les performances électrochimiques de ces nanoparticules. Le principal défi est de maintenir, malgré les variations volumiques, une percolation électronique sur l'ensemble de l'électrode afin de limiter les phénomènes de polarisation et d'isolation électronique de la matière active. Par exemple, les performances électrochimiques ont été nettement améliorées par l'utilisation de

charges de plus petites dimensions et présentant une grande surface active<sup>[148]</sup>, suggérant qu'un meilleur contact entre les particules peut être obtenu en réduisant la taille de ces charges. Les nanotubes de carbone de faible diamètre ont également montré un intérêt particulier car ils ont permis d'obtenir de meilleures performances électrochimiques, attribuées à la formation plus aisée de chemins de percolation<sup>[149, 150]</sup>. Le problème est que, dans les deux exemples mentionnés, l'augmentation de la surface de ces charges tend à augmenter la réactivité avec l'électrolyte, générant une capacité irréversible plus importante. Il s'agit donc de trouver le meilleur compromis tout en optimisant la mise en forme des électrodes afin de limiter la quantité de charge utilisée.

#### 1.5.2.4 Nanofils

Un grand nombre de travaux ont été consacrés à la mise en œuvre d'électrodes de silicium nanostructurées sur 2 dimensions, avec notamment les nanofils<sup>[23, 101, 151-170]</sup>. Ces nanostructures sont proposées pour limiter les dommages induits par les variations volumiques et pour préserver une continuité électronique sur toute l'épaisseur de l'électrode. Ceci est rendu possible par la présence de zones vides autour de ces nanofils, leurs permettant d'accommoder librement les variations volumiques. De plus, les méthodes de dépôt utilisées assurent une forte cohésion avec le substrat. Ils permettent donc de s'affranchir de l'utilisation de charges et de liants. Cependant, les performances électrochimiques de ces nanofils, bien que généralement supérieures à celles des électrodes à base de poudres micrométriques de silicium, notamment en termes de cyclabilité, restent largement en deçà des exigences industrielles. Le principal problème de ces nanostructures est leur grande surface de contact avec l'électrolyte. Il en résulte une réactivité très importante, conduisant au piégeage irréversible d'ions lithium qui ne pourront plus participer aux mécanismes d'oxydo-réduction. En plus de la nanostructuration, cette réactivité provient de l'instabilité des électrolytes à base de carbonates vis-à-vis du silicium lithié dont le potentiel de fonctionnement est faible, ainsi qu'à l'évolution de la surface de la matière active due aux fortes variations volumiques. Le meilleur indicateur de cette réactivité est l'écart à l'unité du rendement faradique. Ce point crucial, mais très souvent négligé dans les études académiques et rapidement évoqué lors de ce premier chapitre, sera détaillé lors du deuxième chapitre.

#### 1.5.2.5 Couches minces

La mise en œuvre et l'étude d'électrodes de silicium sous forme de couches minces (nanostructurée sur une dimension) ont également fait l'objet d'un grand nombre de travaux<sup>[15, 20, 28, 118, 119, 171-184]</sup>. Leur mise en œuvre par des techniques de dépôt de couches minces, telles que la pulvérisation cathodique ou la CVD, est aisée. Leur application directe en tant qu'électrode négative pour microaccumulateur se comprend aisément. Les couches minces de silicium furent également un temps considérées pour une application en accumulateur Li-ion massif du fait de leur bonne stabilité en cyclage par rapport aux électrodes élaborées à base de poudre de silicium. Il a en effet été rapidement reporté un maintien de capacité au-delà des 3000 mAh.g<sup>-1</sup> sur 1000 cycles pour des électrodes de 50 nm<sup>[15]</sup>. Par ailleurs, les couches minces permettent de s'affranchir de l'utilisation de charges ou autres liants. Les grammages associés à de telles

épaisseurs sont cependant à l'évidence trop faibles pour envisager raisonnablement une application pour des accumulateurs à haute densité d'énergie, où des épaisseurs largement supérieures au  $\mu\text{m}$  seraient souhaitables. Malheureusement, la cyclabilité de telles couches minces est fortement amoindrie lorsque l'épaisseur de la couche mince dépasse quelques microns, comme l'illustre la Figure 1.32. Cette perte de cyclabilité est liée à la fissuration de l'électrode due aux contraintes exercées par les variations volumiques et les gradients de déformation, qui engendrent la décrépitation de la matière active<sup>[176, 185]</sup>. Cette observation est en accord avec la relation de Griffith-Irwin qui stipule que la contrainte critique de fracturation augmente lorsque l'épaisseur de la couche diminue<sup>[186]</sup> :

$$\sigma_{fracture} = \frac{K}{\sqrt{\pi d}} \quad (1.14)$$

où  $\sigma_{fracture}$  est la contrainte critique de fracturation,  $K$  la ténacité à la rupture du matériau, et  $d$  l'épaisseur de la couche. De plus, l'augmentation de l'épaisseur tend à augmenter les gradients de concentration du lithium dans l'électrode, à l'origine de contraintes de cisaillement, néfastes à la tenue en cyclage. L'adhésion du silicium sur le substrat influe également grandement sur la cyclabilité de ces couches minces<sup>[30, 171, 174, 175, 187-193]</sup>. Ainsi, il s'avère que la rugosité du substrat est également un paramètre clef pour l'adhésion de la couche mince ce qui a été illustré notamment avec des substrats de cuivre rugueux<sup>[192, 193]</sup>

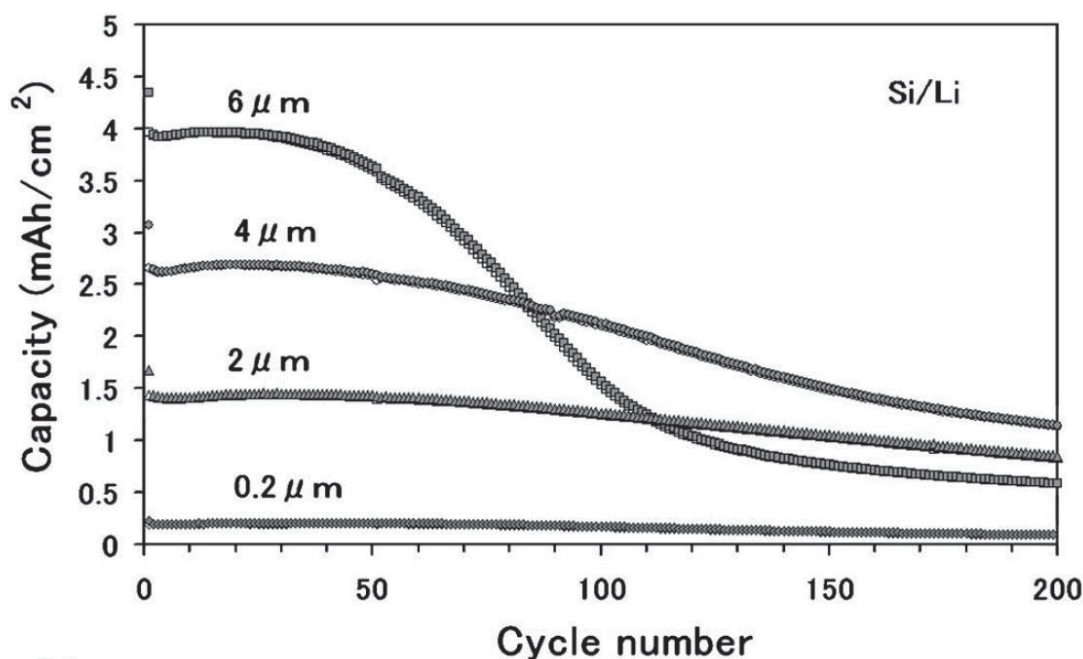


Figure 1.32 : Influence de l'épaisseur sur la cyclabilité de couches minces de silicium.<sup>[184]</sup>

#### 1.5.2.6 Nanostructuration avancée

Plusieurs groupes de recherche ont tenté de mettre en œuvre des nanostructurations plus complexes, toujours dans le but affiché de limiter les effets néfastes des variations volumiques et/ou d'améliorer la surface active tout en assurant une forte cohésion avec le substrat<sup>[165, 177, 179, 194-196]</sup>. Un premier exemple est le dépôt d'une couche mince (700 nm) sur un substrat de Ni

poreux et très rugueux<sup>[195]</sup>. Dans ce cas, une bonne cyclabilité est obtenue sur une centaine de cycles, mais encore une fois, les grammages associés à ces électrodes restent trop faibles, une épaisseur de film plus grande nuisant à la cyclabilité. D'autres travaux concernent le « patterning » de couches minces, suite au constat simple que ces électrodes sont sujettes à la fissuration au cours du cyclage. Ainsi, en générant volontairement ces fissurations au travers d'une nanostructuration adaptée, une amélioration de la tenue en cyclage est attendue<sup>[177, 179]</sup>. En pratique, cette mise en œuvre n'a que peu d'impact sur les performances. Une autre démarche a consisté à mettre en œuvre des sphères creuses de silicium, leur permettant ainsi de limiter les variations volumiques absolues de l'électrode du fait de leur porosité 'naturelle'<sup>[194]</sup>. De plus leur procédé de mise en œuvre leur permet d'obtenir des sphères creuses interconnectées, leur permettant ainsi de s'affranchir de liant. Malgré l'absence de charges, ces électrodes montrent de bonnes performances à fort courant, bien que leur cyclabilité reste modérée avec une perte de 8 % de la capacité tous les 100 cycles. Malheureusement, aucune information sur la composition de l'électrolyte utilisé n'est fournie. De plus, le procédé proposé implique l'utilisation de HF (acide fluorhydrique). Dans une optique similaire, d'autres travaux ont consisté à rendre poreux des nanoparticules<sup>[196]</sup> et des nanofils<sup>[165]</sup> de silicium par gravure chimique (mais impliquant toujours l'utilisation de HF). Cette porosité permet, selon les auteurs, de limiter les contraintes tout en maintenant l'intégrité de la structure de l'électrode. Les cyclabilités restent intéressantes, surtout pour les nanofils, mais, encore une fois, les grammages ne sont pas précisés.

#### 1.5.2.7 Dopage

Le dopage du silicium (et des semi-conducteurs en général) est largement utilisé en microélectronique pour moduler sa conductivité électronique. Plusieurs groupes de recherche ont tenté de mettre à profit cette possibilité pour améliorer la conductivité électronique d'électrodes de silicium<sup>[161, 165, 197-200]</sup>. Il est généralement indiqué que le dopage de type n donne de meilleurs résultats que le dopage de type p, lui-même plus performant en termes de capacité et de cyclabilité que l'absence de dopage. Cependant, ces conclusions semblent surprenantes pour les raisons suivantes :

- Elles s'appuient sur de très courts cyclages (40 cycles tout au plus) sur des systèmes ne présentant pas une bonne cyclabilité, à l'exception d'une étude<sup>[198]</sup> montrant de meilleures performances à forts courants du silicium dopé (n).
- La notion de dopage n'a de sens que dans le cas d'un matériau très pur. Ainsi, dans l'optique d'une application batterie, il ne semble pas raisonnable d'envisager l'utilisation de silicium ultra pur (de qualité microélectronique) du fait du surcout que cela engendrerait.
- La notion de dopage n'a de sens que pour un matériau bien cristallisé. Or, il a été montré que le silicium s'amorphise dès la première insertion de lithium.

- Enfin, la résistivité du silicium sous forme de couche mince amorphe est de l'ordre de  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ <sup>[125]</sup>, ce qui, à titre d'exemple<sup>6</sup>, conduirait à une polarisation électronique d'une dizaine de mV pour une couche mince de  $10 \mu\text{m}$ , à un régime de 1C. À cela s'ajoute le fait que la conductivité électronique de l'électrode de silicium augmente fortement lors de l'insertion de lithium<sup>[125]</sup> (Figure 1.29). De plus, au sein d'une électrode composite, la mise en œuvre et la formulation (percolation électronique, dispersion et cohésion des charges) auront certainement plus d'impact sur la résistivité.

Il ne semble donc pas évident que le dopage soit une solution pour améliorer les performances électrochimiques du silicium.

#### 1.5.2.8 Multi-matériaux

L'association du silicium avec un (ou plusieurs) autre(s) matériau(x) est une voie de recherche largement répandue pour tenter de le rendre viable<sup>[20, 22]</sup>. Plusieurs approches sont possibles. Le matériau peut être utilisé pour ses propriétés fonctionnelles (conductivité électronique, chimie de surface, conductivité ionique, etc.) et/ou structurales, avec pour objectifs d'accommoder plus facilement les contraintes issues des variations volumiques, et de maintenir l'intégrité de l'électrode. Le matériau peut être actif ou inactif vis-à-vis du lithium et les possibilités de mises en œuvre sont multiples. Le chapitre 4 de ce manuscrit traite des recherches réalisées dans cette direction, et propose un état de l'art détaillé à ce sujet.

---

<sup>6</sup> Soit  $\rho$ , la résistivité en  $\Omega \cdot \text{cm}$ , et  $J$ , le courant volumique en  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-3}$ , tels que :

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

$$J = \frac{I}{LS}$$

avec  $R$ , la résistance électronique de la couche mince,  $L$ , son épaisseur en cm,  $S$ , sa surface en  $\text{cm}^2$  et  $I$ , le courant appliqué en A. La polarisation associée à la résistance électronique de la couche mince ( $U_r$ , en V) se calcule simplement par la loi d'Ohm :

$$U_r = RI \quad \text{et} \quad U_r = \rho J L^2$$

Dans l'exemple choisi,  $J = 8,34 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-3}$  (ce qui équivaut à un régime de 1C),  $\rho = 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  et  $L = 10^{-3} \text{ cm}$ .

Ainsi,  $U_r = 8,34 \text{ mV}$ .



## 1.6. Conclusion

Qu'il s'agisse d'augmenter la densité d'énergie des accumulateurs Li-ion, ou de rendre les microaccumulateurs compatibles avec le solder-reflow, le silicium se présente, en théorie, comme un bon candidat de par sa forte capacité spécifique associée à un potentiel de fonctionnement relativement bas ( $< 1$  V). Depuis le début des années 2000, ce matériau fait ainsi l'objet d'un grand nombre de travaux de recherche.

Une partie de ces études est consacrée à la compréhension des mécanismes réactionnels régissant la lithiation et la délithiation électrochimique du silicium. En lieu et place d'une succession de domaines biphasés prévue par la thermodynamique, le silicium avec le lithium en formant une « solution solide », bien que ce terme soit certainement abusif du fait du peu d'informations sur la nature physicochimique du silicium lithié. La seule phase cristallisée formée à température ambiante est une phase métastable,  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , obtenue à des potentiels proches de 0 V, ou plus exactement pour des compositions riches en lithium. Cet écart par rapport au modèle thermodynamique provient essentiellement de la faible diffusivité du lithium dans le silicium, résultant de la diffusion du lithium dans le silicium, mais surtout du silicium dans le lithium, qui apparait comme l'élément limitant. Un mécanisme de germination croissance a également été mis en évidence, empêchant d'utiliser les lois de Fick. De plus, la composition de cette « solution solide » n'est pas homogène sur l'épaisseur de l'électrode et dépend de la nature du matériau de départ (silicium amorphe ou cristallin) mais également de l'historique électrochimique de l'électrode (amorphisation, nanoporosité, surface active). Tous ces paramètres tendent à modifier le profil électrochimique de la première lithiation. Lors de cette première lithiation, il y a compétition entre la lithiation plus importante des zones de surface déjà lithiées (impliquant des ruptures de liaisons Si-Si de clusters de silicium) et la lithiation de nouvelles zones de silicium pur (conduisant à la rupture de liaisons Si-Si à la surface du bulk), cette dernière étant plus défavorable cinétiquement. Il en résulte alors une lithiation de type cœur-coquille, d'autant plus marquée dans le cas d'un silicium cristallin. Lors de la délithiation, la diffusion du silicium est trop faible pour lui permettre de s'organiser avec un environnement cristallographique stable, ce qui conduit à une amorphisation du matériau et à la formation de nanoporosités. L'hystérésis de potentiel entre la lithiation et la délithiation a été attribuée dans un premier temps à des surtensions générées par des limitations cinétiques. Cependant, cette hystérésis s'observe également à de très faibles courants, ce qui contredit cette hypothèse. Il est plus probable que cet écart ait pour origine l'énergie d'activation nécessaire à la rupture et la reformation des liaisons Si-Si, ainsi que de l'énergie de pression et de surface<sup>7</sup>[201]. Il convient de

<sup>7</sup> Pour les matériaux d'insertion à faibles variations volumiques, le potentiel de travail ( $E$ ) peut se déduire de l'énergie de Gibbs de formation ( $\Delta G_m$ ) grâce à l'équation de Nernst :

$$E = - \frac{\Delta G_m}{nF}$$

Dans le cas des matériaux avec une forte énergie d'interface et de fortes variations volumiques tels que le silicium, l'énergie de pression et de surface ( $\Delta G_{ps}$ ) pour la phase lithiée n'est pas négligeable. Ainsi, le terme  $\Delta G_{ps}$  s'ajoute à l'équation de Nernst. Ce terme est toujours positif alors que  $\Delta G_m$  est négatif pour l'insertion de lithium et positif pour l'extraction. L'ajout de  $\Delta G_{ps}$  induit donc une diminution du potentiel en insertion et une augmentation en extraction par rapport au potentiel d'équilibre.

préciser que le terme alliage, généralement employé pour ce type de matériaux, sous-entend une conduction électronique de type métallique. Or, contrairement au couple étain-lithium, aucune preuve n'a été apportée quant à la nature de la conduction électronique dans les autres phases définies, ou encore dans la solution solide amorphe, à l'exception de la phase  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ <sup>[95, 107]</sup>.

L'interprétation des phénomènes régissant le comportement électrochimique de ce matériau est rendue encore plus ardue du fait des fortes variations volumiques induites lors du cyclage du matériau et de leurs répercussions. Ces variations volumiques ne peuvent simplement pas être restreintes, à moins de volontairement limiter la gamme de capacité sur laquelle travaille la matière active. La plupart des études se sont donc focalisées sur les solutions permettant de limiter les effets néfastes de ces changements de volume. Une première réponse a été la nanostructuration de la matière active afin de mieux accommoder les contraintes générées tout en augmentant la surface active, ainsi que la création de zones vides où la matière active peut évoluer librement. Qu'il s'agisse de nanoparticules, de nanofils ou de couches minces, le passage à l'échelle nano métrique a conduit à d'importants gains en termes de cyclabilité par rapport aux poudres micrométriques. Dans le cas des nanoparticules, la principale difficulté réside dans la formulation de l'électrode composite et l'obtention d'une percolation électronique performante. En effet, les variations volumiques nuisent à la tenue mécanique de tous les éléments de l'électrode (matière active, charges et liants). Les nanofils et les couches minces permettent de s'affranchir de l'utilisation de charges et de liants, mais ces systèmes présentent une faible cyclabilité en électrolyte liquide lorsque l'épaisseur de l'électrode dépasse le micron. Les faibles grammages associés à des épaisseurs nanométriques ne permettent pas d'envisager raisonnablement une utilisation directe dans des accumulateurs Li-ion à haute densité d'énergie. Les électrodes en film mince peuvent néanmoins être très utilement utilisées comme électrode modèle, en ce sens qu'elles ne sont constituées que du matériau actif et que leur géométrie planaire est simple et parfaitement contrôlable.

La réactivité du silicium lithié vis-à-vis des électrolytes liquides à base de carbonates associée aux variations volumiques cycliques de l'électrode est vraisemblablement une des principales sources de limitation de la cyclabilité. Les compositions d'électrolyte actuellement utilisées sont en effet directement importées des travaux menés sur le graphite. Or, ce dernier ne subit pas les mêmes contraintes que le silicium au cours du cyclage. Cette problématique sera largement abordée dans le deuxième chapitre de ce manuscrit.



## 1.7. Références bibliographiques

- [1]. Le Cras F., Martin S., Salot R., Pecquenard B., Ulldemolins M., Phan V.-P., Guy-Bouyssou D. In *Lead free solder reflowable all solid state lithium ion microbatteries for microelectronic systems*, MRS fall Meeting, Boston, november 28th, 2012; Boston.
- [2]. Xu K., **Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries**, *Chemical Reviews* (2004), 104 (10), p. 4303.
- [3]. Isamu Y., **Lithium Electrode Morphology during Cycling in Lithium Cells**, *Journal of The Electrochemical Society* (1988), 135 (10), p. 2422.
- [4]. Inaba M., **Secondary Batteries – Lithium Rechargeable Systems – Lithium-Ion | Negative Electrodes: Graphite**. In *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Garche J., Ed. Elsevier: Amsterdam, 2009; p 198.
- [5]. Ellis B. L., Lee K. T., Nazar L. F., **Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries**, *Chemistry of Materials* (2010), 22 (3), p. 691.
- [6]. Tsutomu O., **Zero-Strain Insertion Material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  for Rechargeable Lithium Cells**, *Journal of The Electrochemical Society* (1995), 142, p. 1431.
- [7]. Rho Y. H., Kanamura K., **Preparation of  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  Thin Film Electrodes by a PVP Sol-Gel Coating Method and Their Electrochemical Properties**, *Journal of The Electrochemical Society* (2004), 151 (1), p. A106.
- [8]. <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200502/05-006E/>
- [9]. <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA479387>
- [10]. <http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA484773>
- [11]. Larcher D., Beattie S., Morcrette M., Edström K., Jumas J.-C., Tarascon J.-M., **Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries**, *Journal of Materials Chemistry* (2007), 17 (36), p. 3759.
- [12]. Bourderau S., Brousse T., Schleich D., **Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries**, *Journal of power sources* (1999), 81-82, p. 233.
- [13]. Graetz J., Ahn C. C., Yazami R., Fultz B., **Highly Reversible Lithium Storage in Nanostructured Silicon**, *Electrochemical and Solid-State Letters* (2003), 6 (9), p. A194.
- [14]. Obrovac M. N., Christensen L., **Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction**, *Electrochemical and Solid-State Letters* (2004), 7 (5), p. A93.
- [15]. Ohara S., Suzuki J., Sekine K., Takamura T., **A thin film silicon anode for Li-ion batteries having a very large specific capacity and long cycle life**, *Journal of Power Sources* (2004), 136 (2), p. 303.
- [16]. <http://www.nexxon.co.uk/technology/benefits-of-nexxon-technology/>
- [17]. <http://panasonic.co.jp/corp/news/official.data/data.dir/en091225-3/en091225-3.html>
- [18]. <http://enviasystems.com/technology/>
- [19]. [http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en\\_US/ElectronicsChemicals/Home/Products/BatteryMaterials/BatteryAnode/](http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/ElectronicsChemicals/Home/Products/BatteryMaterials/BatteryAnode/)
- [20]. Kasavajjula U., Wang C., Appleby A. J., **Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells**, *Journal of Power Sources* (2007), 163 (2), p. 1003.
- [21]. Szczech J. R., Jin S., **Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes**, *Energy & Environmental Science* (2011), 4 (1), p. 56.
- [22]. Zhang W.-J., **A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2011), 196 (1), p. 13.
- [23]. Wu H., Cui Y., **Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries**, *Nano Today* (2012), 7 (5), p. 414.
- [24]. Limthongkul P., Jang Y.-I., Dudney N. J., Chiang Y.-M., **Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-silicon alloys and implications for lithium storage**, *Acta Materialia* (2003), 51 (4), p. 1103.
- [25]. Phan V. P. Etude et developpement de couches minces de type  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  pour une utilisation comme électrode négative dans les microbatteries Li-ion. *Université Bordeaux I*, 2010.

- [26]. Kang Y. M., Suh S. B., Kim Y. S., **First-principle calculation-assisted structural study on the nanoscale phase transition of Si for Li-ion secondary batteries**, *Inorganic chemistry* (2009), 48 (24), p. 11631.
- [27]. Yoshimura K., Suzuki J., Sekine K., Takamura T., **Evaluation of the Li insertion/extraction reaction rate at a vacuum-deposited silicon film anode**, *Journal of Power Sources* (2005), 146 (1-2), p. 445.
- [28]. Kulova T. L., Yu V. P., Skundin A. M., Terukov E. I., Kon'kov O. I., **Lithium intercalation into amorphous-silicon thin films: An electrochemical-impedance study**, *Russian Journal of Electrochemistry* (2006), 42, p. 791.
- [29]. Ding N., Xu J., Yao Y. X., Wegner G., Fang X., Chen C. H., Lieberwirth I., **Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si**, *Solid State Ionics* (2009), 180 (2-3), p. 222.
- [30]. Zhang T., Zhang H. P., Yang L. C., Wang B., Wu Y. P., Takamura T., **The structural evolution and lithiation behavior of vacuum-deposited Si film with high reversible capacity**, *Electrochimica Acta* (2008), 53, p. 5660.
- [31]. Xie J., Imanishi N., Zhang T., Hirano A., Takeda Y., Yamamoto O., **Li-ion diffusion in amorphous Si films prepared by RF magnetron sputtering: A comparison of using liquid and polymer electrolytes**, *Materials Chemistry and Physics* (2010), 120 (2-3), p. 421.
- [32]. Si Hieu N., Jong Choo L., Joong Kee L., **Electrochemical characteristics of bundle-type silicon nanorods as an anode material for lithium ion batteries**, *Electrochimica Acta* (2012), 74, p. 53.
- [33]. Neudecker B. J., Zuhr R. A., Bates J. B., **Lithium silicon tin oxynitride (Li<sub>y</sub>SiTON): high-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics**, *Journal of Power Sources* (1999), 81-82, p. 27.
- [34]. Hess M., Lebraud E., Levasseur A., **Graphite multilayer thin films: A new anode material for Li-ion microbatteries synthesis and characterization**, *Journal of Power Sources* (1997), 68, p. 204.
- [35]. Liu C., Cheng H.-M., **Carbon nanotubes for clean energy applications**, *Journal of Physics D: Applied Physics* (2005), 38 (14), p. R231.
- [36]. Zhao J., Gao Q. Y., Gu C., Yang Y., **Preparation of multi-walled carbon nanotube array electrodes and its electrochemical intercalation behavior of Li ions**, *Chemical Physics Letters* (2002), 358, p. 77.
- [37]. Zhijiang Z., Christina D., Saumya K., Saibal M., Dale T., **Carbon nanotube synthesis, characteristics, and microbattery applications**, *Materials Science and Engineering: B* (2005), 116, p. 363.
- [38]. Neudecker B. J., Dudney N. J., Bates J. B., **"Lithium-Free" Thin-Film Battery with In Situ Plated Li Anode**, *Journal of The Electrochemical Society* (2000), 147, p. 517.
- [39]. Sagane F., Ikeda K.-i., Okita K., Sano H., Sakaebe H., Iriyama Y., **Effects of current densities on the lithium plating morphology at a lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/copper thin film interface**, *Journal of Power Sources* (2013), 233, p. 34.
- [40]. Rho Y., **Preparation of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and LiCoO<sub>2</sub> thin film electrodes from precursors obtained by sol-gel method**, *Solid State Ionics* (2002), 151, p. 151.
- [41]. Brousse T., Fragnaud P., Marchand R., Schleich D. M., Bohnke O., West K., **All oxide solid-state lithium-ion cells**, *Journal of Power Sources* (1997), 68, p. 412.
- [42]. Yu Y., Shui J. L., Chen C. H., **Electrostatic spray deposition of spinel Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> thin films for rechargeable lithium batteries**, *Solid State Communications* (2005), 135, p. 485.
- [43]. Mosa J., Vélez J. F., Reinosa J. J., Aparicio M., Yamaguchi A., Tadanaga K., Tatsumisago M., **Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> thin-film electrodes by sol-gel for lithium-ion microbatteries**, *Journal of Power Sources* (2012), 15, p. 482.
- [44]. Fragnaud P., Schleich D. M., **Thin film components for solid state lithium batteries**, *Sensors and Actuators A: Physical* (1995), 51, p. 21.
- [45]. Tran T. T., Obrovac M. N., **Alloy Negative Electrodes for High Energy Density Metal-Ion Cells**, *Journal of The Electrochemical Society* (2011), 158 (12), p. A1411.
- [46]. Laforge B., Levan-Jodin L., Salot R., Billard A., **Study of Germanium as Electrode in Thin-Film Battery**, *Journal of The Electrochemical Society* (2008), 155, p. A181.
- [47]. Min Gyu K., Jaephil C., **Nanocomposite of Amorphous Ge and Sn Nanoparticles as an Anode Material for Li Secondary Battery**, *Journal of The Electrochemical Society* (2009), 156, p. A277.
- [48]. Baggetto L., Notten P. H. L., **Lithium-Ion (De)Insertion Reaction of Germanium Thin-Film Electrodes: An Electrochemical and In Situ XRD Study**, *Journal of The Electrochemical Society* (2009), 156 (3), p. A169.
- [49]. Hatchard T. D., Dahn J. R., **In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon**, *Journal of The Electrochemical Society* (2004), 151 (6), p. A838.

- [50]. Li J., Dahn J. R., **An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si**, *Journal of The Electrochemical Society* (2007), 154 (3), p. A156.
- [51]. Vaughey J. T., **Intermetallic Insertion Electrodes with a Zinc Blende-Type Structure for Li Batteries: A Study of  $\text{Li}_x\text{InSb}$  ( $0 \leq x \leq 3$ )**, *Electrochemical and Solid-State Letters* (1999), 3, p. 13.
- [52]. Phan V. P., Pecquenard B., Le Cras F., **High-Performance All-Solid-State Cells Fabricated With Silicon Electrodes**, *Advanced Functional Materials* (2012), 22 (12), p. 2580.
- [53]. Ian A. C., **Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites**, *Journal of The Electrochemical Society* (1997), 144, p. 2045.
- [54]. Idota Y., **Tin-Based Amorphous Oxide: A High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material**, *Science* (1997), 276, p. 1395.
- [55]. Li H., **Anodes based on oxide materials for lithium rechargeable batteries**, *Solid State Ionics* (1999), 123, p. 189.
- [56]. Belliard F., **Novel tin oxide-based anodes for Li-ion batteries**, *Solid State Ionics* (2000), 135, p. 163.
- [57]. Wang J., Zhao H., He J., Wang C., Wang J., **Nano-sized  $\text{SiO}_x/\text{C}$  composite anode for lithium ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2011), 196 (10), p. 4811.
- [58]. Lee J.-I., Park S., **High-performance porous silicon monoxide anodes synthesized via metal-assisted chemical etching**, *Nano Energy* (2013), 2 (1), p. 146.
- [59]. Song K., Yoo S., Kang K., Heo H., Kang Y.-M., Jo M.-H., **Hierarchical  $\text{SiO}_x$  nanoconifers for Li-ion battery anodes with structural stability and kinetic enhancement**, *Journal of Power Sources* (2013), 229, p. 229.
- [60]. Suzuki N., Cervera R. B., Ohnishi T., Takada K., **Silicon nitride thin film electrode for lithium-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2013), 231, p. 186.
- [61]. Brousse T., **Thin-Film Crystalline  $\text{SnO}_2$ -Lithium Electrodes**, *Journal of The Electrochemical Society* (1998), 145, p. 1.
- [62]. Nam S. C., Yoon Y. S., Cho W. I., Cho B. W., Chun H. S., Yun K. S., **Enhancement of thin film tin oxide negative electrodes for lithium batteries**, *Electrochemistry Communications* (2001), 3, p. 6.
- [63]. Liang C., Gao M., Pan H., Liu Y., Yan M., **Lithium alloys and metal oxides as high-capacity anode materials for lithium-ion batteries**, *Journal of Alloys and Compounds* (2013), 575, p. 246.
- [64]. Xu K., von Cresce A., **Interfacing electrolytes with electrodes in Li ion batteries**, *Journal of Materials Chemistry* (2011), 21 (27), p. 9849.
- [65]. Kiyoshi K., **XPS Analysis of Lithium Surfaces Following Immersion in Various Solvents Containing  $\text{LiBF}_4$** , *Journal of The Electrochemical Society* (1995), 142, p. 340.
- [66]. Peled E., **Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes**, *Journal of The Electrochemical Society* (1997), 144 (8), p. L208.
- [67]. Aurbach D., **Identification of Surface Films Formed on Lithium in Propylene Carbonate Solutions**, *Journal of The Electrochemical Society* (1987), 134, p. 1611.
- [68]. Doron A., **The Correlation Between the Surface Chemistry and the Performance of Li-Carbon Intercalation Anodes for Rechargeable 'Rocking-Chair' Type Batteries**, *Journal of The Electrochemical Society* (1994), 141, p. 603.
- [69]. Doron A., **The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries**, *Journal of The Electrochemical Society* (1995), 142, p. 2882.
- [70]. Bar-Tow D., **A Study of Highly Oriented Pyrolytic Graphite as a Model for the Graphite Anode in Li-Ion Batteries**, *Journal of The Electrochemical Society* (1999), 146, p. 824.
- [71]. Andersson A. M., Edström K., **Chemical Composition and Morphology of the Elevated Temperature SEI on Graphite**, *Journal of The Electrochemical Society* (2001), 148, p. A1100.
- [72]. Gnanaraj J. S., Levi M. D., Levi E., Salitra G., Aurbach D., John E. F., Agnes C., **Comparison Between the Electrochemical Behavior of Disordered Carbons and Graphite Electrodes in Connection with Their Structure**, *Journal of The Electrochemical Society* (2001), 148,
- [73]. Zhang S. S., **A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2006), 162 (2), p. 1379.

- [74]. Yair E.-E., Boris M., Doron A., Yaakov C., Herzel Y., Shalom L., **The dependence of the performance of Li-C intercalation anodes for Li-ion secondary batteries on the electrolyte solution composition**, *Electrochimica Acta* (1994), 39, p. 2559.
- [75]. Aurbach D., **A Comparative Study of Synthetic Graphite and Li Electrodes in Electrolyte Solutions Based on Ethylene Carbonate-Dimethyl Carbonate Mixtures**, *Journal of The Electrochemical Society* (1996), 143, p. 3809.
- [76]. Yair E.-E., **Methyl Propyl Carbonate: A Promising Single Solvent for Li-Ion Battery Electrolytes**, *Journal of The Electrochemical Society* (1997), 144, p. L180.
- [77]. Yair E.-E., **The Superiority of Asymmetric Alkyl Methyl Carbonates**, *Journal of The Electrochemical Society* (1998), 145, p. L1.
- [78]. Xuerong Z., Robert K., Thomas J. R., James K. P., Philip N. R., **Electrochemical and Infrared Studies of the Reduction of Organic Carbonates**, *Journal of The Electrochemical Society* (2001), 148, p. A1341.
- [79]. Doron A., **The Study of Li-Graphite Intercalation Processes in Several Electrolyte Systems Using In Situ X-Ray Diffraction**, *Journal of The Electrochemical Society* (1995), 142, p. 1746.
- [80]. Verma P., Maire P., Novák P., **A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries**, *Electrochimica Acta* (2010), 55 (22), p. 6332.
- [81]. Geun-Chang C., Hyung-Jin K., Seung-Il Y., Song-Hui J., Jong-wook C., Myung-Hwan K., **Origin of Graphite Exfoliation An Investigation of the Important Role of Solvent Cointercalation**, *Journal of The Electrochemical Society* (2000), 147, p. 4391.
- [82]. Aurbach D., Gamolsky K., Markovsky B., Gofer Y., Schmidt M., Heider U., **On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries**, *Electrochimica Acta* (2002), 47, p. 1423.
- [83]. Eom J.-Y., Jung I.-H., Lee J.-H., **Effects of vinylene carbonate on high temperature storage of high voltage Li-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2011), 196 (22), p. 9810.
- [84]. Chang C.-C., Hsu S.-H., Jung Y.-F., Yang C.-H., **Vinylene carbonate and vinylene trithiocarbonate as electrolyte additives for lithium ion battery**, *Journal of Power Sources* (2011), 196 (22), p. 9605.
- [85]. Santee S., Xiao A., Yang L., Gnanaraj J., Lucht B. L., **Effect of combinations of additives on the performance of lithium ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2009), 194 (2), p. 1053.
- [86]. El Ouatani L., Dedryvère R., Siret C., Biensan P., Reynaud S., Iratçabal P., Gonbeau D., **The Effect of Vinylene Carbonate Additive on Surface Film Formation on Both Electrodes in Li-Ion Batteries**, *Journal of The Electrochemical Society* (2009), 156 (2), p. A103.
- [87]. Ota H., Sakata Y., Otake Y., Shima K., Ue M., Yamaki J.-i., **Structural and Functional Analysis of Surface Film on Li Anode in Vinylene Carbonate-Containing Electrolyte**, *Journal of The Electrochemical Society* (2004), 151 (11), p. A1778.
- [88]. Aurbach D., Gnanaraj J. S., Geissler W., Schmidt M., **Vinylene Carbonate and Li Salicylatoborate as Additives in  $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$  Solutions for Rechargeable Li-Ion Batteries**, *Journal of The Electrochemical Society* (2004), 151 (1), p. A23.
- [89]. Contestabile M., Morselli M., Paraventi R., Neat R. J., **A comparative study on the effect of electrolyte/additives on the performance of ICP383562 Li-ion polymer (soft-pack) cells**, *Journal of Power Sources* (2003), 119-121, p. 943.
- [90]. Takeshi S., Takeshi A., Yasutoshi I., Minoru I., Zempachi O., **Suppression of an Alkyl Dicarboxate Formation in Li-Ion Cells**, *Journal of The Electrochemical Society* (2005), 152, p. A2046.
- [91]. Simon B., Boeue J.-P., **Lithium secondary battery with carbonaceous anode**. FR19940004889, 1994.
- [92]. Wang Y., Nakamura S., Tasaki K., Balbuena P., **Theoretical studies to understand surface chemistry on carbon anodes for lithium-ion batteries: how does vinylene carbonate play its role as an electrolyte additive?**, *Journal of the American Chemical Society* (2002), 124 (16), p. 4408.
- [93]. Kubota Y., Escaño M. C. S., Nakanishi H., Kasai H., **Crystal and electronic structure of  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$** , *Journal of Applied Physics* (2007), 102 (5), p. 053704.
- [94]. Xu Y. H., Yin G. P., Zuo P. J., **Geometric and electronic studies of  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  for silicon anode**, *Electrochimica Acta* (2008), 54 (2), p. 341.
- [95]. Key B., Bhattacharyya R., Morcrette M., Seznéc V., Tarascon J.-M., Grey C., **Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries**, *Journal of the American Chemical Society* (2009), 131 (26), p. 9239.



- [96]. Wen C. J., Robert A. H., **Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system**, *Journal of Solid State Chemistry* (1981), 37, p. 271.
- [97]. Reinhard N., Hans Georg von S., **Li<sub>21</sub>Si<sub>5</sub>, a Zintl phase as well as a Hume-Rothery phase**, *Journal of Solid State Chemistry* (1987), 70, p. 48.
- [98]. Gen-Tao Z., Oleg P., Israel N., Herber R., Yuri K., Aharon G., **Microwave-assisted selective preparation and characterization of Li<sub>21</sub>Si<sub>5</sub> and Li<sub>17</sub>Sn<sub>4</sub>**, *Journal of Solid State Chemistry* (2004), 177, p. 3014.
- [99]. Ji Y. K., Ji Heon R., Seung M. O., **Performance of electrochemically generated Li<sub>21</sub>Si<sub>5</sub> phase for lithium-ion batteries**, *Electrochimica Acta* (2010), 55, p. 8051.
- [100]. Wang Y., Dahn J., **Phase Changes in Electrochemically Lithiated Silicon at Elevated Temperature**, *Journal of The Electrochemical Society* (2006), 153 (12), p. A2314.
- [101]. Misra S., Liu N., Nelson J., Hong S., Cui Y., Toney M., **In situ X-ray diffraction studies of (de)lithiation mechanism in silicon nanowire anodes**, *ACS nano* (2012), 6 (6), p. 5465.
- [102]. Gao Y. F., Cho M., Zhou M., **Stress relaxation through interdiffusion in amorphous lithium alloy electrodes**, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* (2013), 61 (2), p. 579.
- [103]. Tritsarlis G. A., Zhao K., Okeke O. U., Kaxiras E., **Diffusion of Lithium in Bulk Amorphous Silicon: A Theoretical Study**, *The Journal of Physical Chemistry C* (2012), 116 (42), p. 22212.
- [104]. Mendoza-Huizar L. H., Robles J., Palomar-Pardave M., **Theoretical and Experimental Study of Cobalt Nucleation and Growth onto Gold Substrate with Different Crystallinity**, *Journal of The Electrochemical Society* (2005), 152, p. C265.
- [105]. Li J., Smith A., Sanderson R. J., Hatchard T. D., Dunlap R. A., Dahn J. R., **In Situ <sup>119</sup>Sn Mössbauer Effect Study of the Reaction of Lithium with Si Using a Sn Probe**, *Journal of The Electrochemical Society* (2009), 156 (4), p. A283.
- [106]. Trill J.-H., Tao C., Winter M., Passerini S., Eckert H., **NMR investigations on the lithiation and delithiation of nanosilicon-based anodes for Li-ion batteries**, *Journal of Solid State Electrochemistry* (2010), 15 (2), p. 349.
- [107]. Key B., Morcrette M., Tarascon J.-M., Grey C., **Pair distribution function analysis and solid state NMR studies of silicon electrodes for lithium ion batteries: understanding the (de)lithiation mechanisms**, *Journal of the American Chemical Society* (2011), 133 (3), p. 503.
- [108]. Gu M., Li Y., Li X., Hu S., Zhang X., Xu W., Thevuthasan S., Baer D., Zhang J.-G., Liu J., Wang C., **In situ TEM study of lithiation behavior of silicon nanoparticles attached to and embedded in a carbon matrix**, *ACS nano* (2012), 6 (9), p. 8439.
- [109]. McDowell M. T., Lee S. W., Harris J. T., Korgel B. A., Wang C., Nix W. D., Cui Y., **In Situ TEM of Two-Phase Lithiation of Amorphous Silicon Nanospheres**, *Nano letters* (2013), 13 (2), p. 758.
- [110]. Liu X., Wang J., Huang S., Fan F., Huang X., Liu Y., Krylyuk S., Yoo J., Dayeh S., Davydov A., Mao S., Picraux S., Zhang S., Li J., Zhu T., Huang J., **In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon**, *Nature nanotechnology* (2012), 7 (11), p. 749.
- [111]. Liu X. H., Zheng H., Zhong L., Huang S., Karki K., Zhang L. Q., Liu Y., Kushima A., Liang W. T., Wang J. W., Cho J. H., Epstein E., Dayeh S. A., Picraux S. T., Zhu T., Li J., Sullivan J. P., Cumings J., Wang C., Mao S. X., Ye Z. Z., Zhang S., Huang J. Y., **Anisotropic swelling and fracture of silicon nanowires during lithiation**, *Nano letters* (2011), 11 (8), p. 3312.
- [112]. Wang J. W., He Y., Fan F., Liu X. H., Xia S., Liu Y., Harris C. T., Li H., Huang J. Y., Mao S. X., Zhu T., **Two-phase electrochemical lithiation in amorphous silicon**, *Nano letters* (2013), 13 (2), p. 709.
- [113]. Radvanyi E., De Vito E., Porcher W., Danet J., Desbois P., Colin J.-F., Si Larbi S. J., **Study of lithiation mechanisms in silicon electrodes by Auger Electron Spectroscopy**, *Journal of Materials Chemistry A* (2013), 1 (16), p. 4956.
- [114]. Lee S., McDowell M., Choi J., Cui Y., **Anomalous shape changes of silicon nanopillars by electrochemical lithiation**, *Nano letters* (2011), 11 (7), p. 3034.
- [115]. Choi J. W., McDonough J., Jeong S., Yoo J. S., Chan C. K., Cui Y., **Stepwise nanopore evolution in one-dimensional nanostructures**, *Nano letters* (2010), 10 (4), p. 1409.
- [116]. Kejie Z., Matt P., Shengqiang C., Joost J. V., Zhigang S., **Large Plastic Deformation in High-Capacity Lithium-Ion Batteries Caused by Charge and Discharge**, *Journal of the American Ceramic Society* (2011), 94, p. S226.
- [117]. Johari P., Qi Y., Shenoy V. B., **The mixing mechanism during lithiation of Si negative electrode in Li-ion batteries: an ab initio molecular dynamics study**, *Nano letters* (2011), 11 (12), p. 5494.

- [118]. Beaulieu L. Y., Hatchard T. D., Bonakdarpour A., Fleischauer M. D., Dahn J. R., **Reaction of Li with Alloy Thin Films Studied by In Situ AFM**, *Journal of The Electrochemical Society* (2003), 150 (11), p. A1457.
- [119]. Soni S. K., Sheldon B. W., Xiao X., Bower A. F., Verbrugge M. W., **Diffusion Mediated Lithiation Stresses in Si Thin Film Electrodes**, *Journal of the Electrochemical Society* (2012), 159 (9), p. A1520.
- [120]. Timmons A., Dahn J. R., **Isotropic Volume Expansion of Particles of Amorphous Metallic Alloys in Composite Negative Electrodes for Li-Ion Batteries**, *Journal of The Electrochemical Society* (2007), 154 (5), p. A444.
- [121]. Grantab R., Shenoy V. B., **Pressure-Gradient Dependent Diffusion and Crack Propagation in Lithiated Silicon Nanowires**, *Journal of The Electrochemical Society* (2012), 159 (5), p. A584.
- [122]. Kushima A., Huang J., Li J., **Quantitative fracture strength and plasticity measurements of lithiated silicon nanowires by in situ TEM tensile experiments**, *ACS nano* (2012), 6 (11), p. 9425.
- [123]. Sethuraman V. A., Chon M. J., Shimshak M., Winkle N. V., Guduru P. R., **In situ measurement of biaxial modulus of Si anode for Li-ion batteries**, *Electrochemistry Communications* (2010), 12, p. 1614.
- [124]. Benjamin H., Jim B., Gleb Y., **Ex-situ depth-sensing indentation measurements of electrochemically produced Si-Li alloy films**, *Electrochemistry Communications* (2011), 13, p. 818.
- [125]. Elad Pollak G. S., Valentina Baranchugov, and Doron Aurbach, **In Situ Conductivity, Impedance Spectroscopy, and Ex Situ Raman Spectra of Amorphous Silicon during the Insertion Extraction of Lithium.pdf**, *Journal of Physical Chemistry C* (2007), 111, p. 11437.
- [126]. Maranchi J. P., Hepp A. F., Kumta P. N., **High Capacity, Reversible Silicon Thin-Film Anodes for Lithium-Ion Batteries**, *Electrochemical and Solid-State Letters* (2003), 6 (9), p. A198.
- [127]. Obrovac M. N., Krause L. J., **Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder**, *Journal of The Electrochemical Society* (2007), 154, p. A103.
- [128]. Mazouzi D., Lestriez B., Roué L., Guyomard D., **Silicon Composite Electrode with High Capacity and Long Cycle Life**, *Electrochemical and Solid-State Letters* (2009), 12, p. A215.
- [129]. Lee K. T., Cho J., **Roles of nanosize in lithium reactive nanomaterials for lithium ion batteries**, *Nano Today* (2011), 6 (1), p. 28.
- [130]. Liu X., Zhong L., Huang S., Mao S., Zhu T., Huang J., **Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation**, *ACS nano* (2012), 6 (2), p. 1522.
- [131]. Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.-M., **Nanomaterials for rechargeable lithium batteries**, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* (2008), 47 (16), p. 2930.
- [132]. Kuksenko S. P., Konovalenko I. O., **Silicon nanopowder as active material for hybrid electrodes of lithium-ion batteries**, *Russian Journal of Applied Chemistry* (2011), 84 (7), p. 1179.
- [133]. Iwamura S., Nishihara H., Kyotani T., **Effect of Buffer Size around Nanosilicon Anode Particles for Lithium-Ion Batteries**, *The Journal of Physical Chemistry C* (2012), 116 (10), p. 6004.
- [134]. Yang J., **Small particle size multiphase Li-alloy anodes for lithium-ionbatteries**, *Solid State Ionics* (1996), 90, p. 281.
- [135]. Kim H., Seo M., Park M.-H., Cho J., **A critical size of silicon nano-anodes for lithium rechargeable batteries**, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* (2010), 49 (12), p. 2146.
- [136]. Feng X., Yang J., Gao P., Wang J., Nuli Y., **Facile approach to an advanced nanoporous silicon/carbon composite anode material for lithium ion batteries**, *RSC Advances* (2012), 2 (13), p. 5701.
- [137]. Bridel J. S., Azaïs T., Morcrette M., Tarascon J. M., Larcher D., **Key Parameters Governing the Reversibility of Si/Carbon/CMC Electrodes for Li-Ion Batteries†**, *Chemistry of Materials* (2010), 22 (3), p. 1229.
- [138]. Bridel J. S., Azaïs T., Morcrette M., Tarascon J. M., Larcher D., **In Situ Observation and Long-Term Reactivity of Si/C/CMC Composites Electrodes for Li-Ion Batteries**, *Journal of The Electrochemical Society* (2011), 158 (6), p. A750.
- [139]. Jeong G., Lee S. M., Choi N. S., Kim Y.-U., Lee C. K., **Stabilizing dimensional changes in Si-based composite electrodes by controlling the electrode porosity: An in situ electrochemical dilatometric study**, *Electrochimica Acta* (2011), 56 (14), p. 5095.

- [140]. Koo B., Kim H., Cho Y., Lee K. T., Choi N. S., Cho J., **A highly cross-linked polymeric binder for high-performance silicon negative electrodes in lithium ion batteries**, *Angewandte Chemie* (2012), 51 (35), p. 8762.
- [141]. Liu G., Xun S., Vukmirovic N., Song X., Olalde-Velasco P., Zheng H., Battaglia V., Wang L., Yang W., **Polymers with tailored electronic structure for high capacity lithium battery electrodes**, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* (2011), 23 (40), p. 4679.
- [142]. Wei-Ren L., Mo-Hua Y., Hung-Chun W., Chiao S. M., Nae-Lih W., **Enhanced Cycle Life of Si Anode for Li-Ion Batteries by Using Modified Elastomeric Binder**, *Electrochemical and Solid-State Letters* (2005), 8, p. A100.
- [143]. Hochgatterer N. S., Schweiger M. R., Koller S., Raimann P. R., Wöhrle T., Wurm C., Winter M., **Silicon/Graphite Composite Electrodes for High-Capacity Anodes: Influence of Binder Chemistry on Cycling Stability**, *Electrochemical and Solid-State Letters* (2008), 11, p. A76.
- [144]. Magasinski A., Zdyrko B., Kovalenko I., Hertzberg B., Burtovyy R., Huebner C., Fuller T., Luzinov I., Yushin G., **Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: polyacrylic acid**, *ACS applied materials & interfaces* (2010), 2 (11), p. 3004.
- [145]. Jing L., Lewis R. B., Dahn J. R., **Sodium Carboxymethyl Cellulose : A Potential Binder for Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries**, *Electrochemical and Solid-State Letters* (2007), 10, p. A17.
- [146]. Beattie S. D., Larcher D., Morcrette M., Simon B., Tarascon J. M., **Si Electrodes for Li-Ion Batteries—A New Way to Look at an Old Problem**, *Journal of The Electrochemical Society* (2008), 155 (2), p. A158.
- [147]. B L., S B., I S., L R., D G., **On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries**, *Electrochemistry Communications* (2007), 9, p. 2801.
- [148]. Cámer J. L. G., Morales J., Sánchez L., Ruch P., Ng S. H., Kötz R., Novák P., **Nanosized Si/cellulose fiber/carbon composites as high capacity anodes for lithium-ion batteries: A galvanostatic and dilatometric study**, *Electrochimica Acta* (2009), 54, p. 6713.
- [149]. Chan C., Patel R., O'Connell M., Korgel B., Cui Y., **Solution-grown silicon nanowires for lithium-ion battery anodes**, *ACS nano* (2010), 4 (3), p. 1443.
- [150]. Wei W., Prashant N. K., **Reversible high capacity nanocomposite anodes of Si/C/SWNTs for rechargeable Li-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2007), 172, p. 650.
- [151]. Riccardo R., Seung Sae H., Candace K. C., Robert A. H., Yi C., **Impedance Analysis of Silicon Nanowire Lithium Ion Battery Anodes**, *The Journal of Physical Chemistry C* (2009), 113, p. 11390.
- [152]. Wen Z., Cheng M., Sun J., Wang L., **Composite silicon film with connected silicon nanowires for lithium ion batteries**, *Electrochimica Acta* (2010), 56 (1), p. 372.
- [153]. Zhang Q., Zhang W., Wan W., Cui Y., Wang E., **Lithium insertion in silicon nanowires: an ab initio study**, *Nano letters* (2010), 10 (9), p. 3243.
- [154]. Du N., Fan X., Yu J., Zhang H., Yang D., **Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>-Si nanowires on Ni foam as a high-performance anode of Li-ion batteries**, *Electrochemistry Communications* (2011), 13 (12), p. 1443.
- [155]. Föll H., Carstensen J., Ossei-Wusu E., Cojocaru A., Quiroga-González E., Neumann G., **Optimized Cu-Contacted Si Nanowire Anodes for Li Ion Batteries Made in a Production Near Process**, *Journal of The Electrochemical Society* (2011), 158 (5), p. A580.
- [156]. Kang K., Song K., Heo H., Yoo S., Kim G.-S., Lee G., Kang Y.-M., Jo M.-H., **Kinetics-driven high power Li-ion battery with a-Si/NiSix core-shell nanowire anodes**, *Chemical Science* (2011), 2 (6), p. 1090.
- [157]. Liu N., Hu L., McDowell M., Jackson A., Cui Y., **Prelithiated silicon nanowires as an anode for lithium ion batteries**, *ACS nano* (2011), 5 (8), p. 6487.
- [158]. Ryu I., Choi J. W., Cui Y., Nix W. D., **Size-dependent fracture of Si nanowire battery anodes**, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* (2011), 59 (9), p. 1717.
- [159]. Xie J., Yang X., Zhou S., Wang D., **Comparing one- and two-dimensional heteronanostructures as silicon-based lithium ion battery anode materials**, *ACS nano* (2011), 5 (11), p. 9225.
- [160]. Xu W., Vegunta S. S. S., Flake J. C., **Surface-modified silicon nanowire anodes for lithium-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2011), 196 (20), p. 8583.
- [161]. Chakrapani V., Rusli F., Filler M. A., Kohl P. A., **Silicon nanowire anode: Improved battery life with capacity-limited cycling**, *Journal of Power Sources* (2012), 205, p. 433.
- [162]. Cho J.-H., Li X., Picraux S. T., **The effect of metal silicide formation on silicon nanowire-based lithium-ion battery anode capacity**, *Journal of Power Sources* (2012), 205, p. 467.

- [163]. Chockla A. M., Klavetter K. C., Mullins C. B., Korgel B. A., **Tin-Seeded Silicon Nanowires for High Capacity Li-ion Batteries**, *Chemistry of Materials* (2012), 24 (19), p. 3738.
- [164]. Du N., Zhang H., Fan X., Yu J., Yang D., **Large-scale synthesis of silicon arrays of nanowire on titanium substrate as high-performance anode of Li-ion batteries**, *Journal of Alloys and Compounds* (2012), 526, p. 53.
- [165]. Ge M., Rong J., Fang X., Zhou C., **Porous doped silicon nanowires for lithium ion battery anode with long cycle life**, *Nano letters* (2012), 12 (5), p. 2318.
- [166]. Gohier A., Laïk B., Pereira-Ramos J.-P., Cojocaru C. S., Tran-Van P., **Influence of the diameter distribution on the rate capability of silicon nanowires for lithium-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2012), 203, p. 135.
- [167]. Nguyen H. T., Zamfir M. R., Duong L. D., Lee Y. H., Bondavalli P., Pribat D., **Alumina-coated silicon-based nanowire arrays for high quality Li-ion battery anodes**, *Journal of Materials Chemistry* (2012), 22 (47), p. 24618.
- [168]. Qu J., Li H., Henry J. J., Martha S. K., Dudney N. J., Xu H., Chi M., Lance M. J., Mahurin S. M., Besmann T. M., Dai S., **Self-aligned Cu-Si core-shell nanowire array as a high-performance anode for Li-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2012), 198, p. 312.
- [169]. Yao Y., Liu N., McDowell M. T., Pasta M., Cui Y., **Improving the cycling stability of silicon nanowire anodes with conducting polymer coatings**, *Energy & Environmental Science* (2012), 5 (7), p. 7927.
- [170]. Xiao Y., Hao D., Chen H., Gong Z., Yang Y., **Economical synthesis and promotion of the electrochemical performance of silicon nanowires as anode material in li-ion batteries**, *ACS applied materials & interfaces* (2013), 5 (5), p. 1681.
- [171]. Lee K.-L., Jung J.-Y., Lee S.-W., Moon H.-S., Park J.-W., **Electrochemical characteristics of a-Si thin film anode for Li-ion rechargeable batteries**, *Journal of Power Sources* (2004), 129 (2), p. 270.
- [172]. Ogumi Z., Abe T., Fukutsuka T., Yamate S., Iriyama Y., **Lithium-ion transfer at interface between carbonaceous thin film electrode/electrolyte**, *Journal of Power Sources* (2004), 127 (1-2), p. 72.
- [173]. Baranchugov V., Markevich E., Pollak E., Salitra G., Aurbach D., **Amorphous silicon thin films as a high capacity anodes for Li-ion batteries in ionic liquid electrolytes**, *Electrochemistry Communications* (2007), 9 (4), p. 796.
- [174]. Chen L. B., Xie J. Y., Yu H. C., Wang T. H., **An amorphous Si thin film anode with high capacity and long cycling life for lithium ion batteries**, *Journal of Applied Electrochemistry* (2009), 39, p. 1157.
- [175]. Li H., Cheng F., Zhu Z., Bai H., Tao Z., Chen J., **Preparation and electrochemical performance of copper foam-supported amorphous silicon thin films for rechargeable lithium-ion batteries**, *Journal of Alloys and Compounds* (2011), 509 (6), p. 2919.
- [176]. Soni S. K., Sheldon B. W., Xiao X., Tokranov A., **Thickness effects on the lithiation of amorphous silicon thin films**, *Scripta Materialia* (2011), 64 (4), p. 307.
- [177]. Xiao X., Liu P., Verbrugge M. W., Haftbaradaran H., Gao H., **Improved cycling stability of silicon thin film electrodes through patterning for high energy density lithium batteries**, *Journal of Power Sources* (2011), 196 (3), p. 1409.
- [178]. Abel P., Lin Y.-M., Celio H., Heller A., Mullins C., **Improving the stability of nanostructured silicon thin film lithium-ion battery anodes through their controlled oxidation**, *ACS nano* (2012), 6 (3), p. 2506.
- [179]. He Y., Yu X., Li G., Wang R., Li H., Wang Y., Gao H., Huang X., **Shape evolution of patterned amorphous and polycrystalline silicon microarray thin film electrodes caused by lithium insertion and extraction**, *Journal of Power Sources* (2012), 216, p. 131.
- [180]. Liu P., Sridhar N., Zhang Y.-W., **Lithiation-induced tensile stress and surface cracking in silicon thin film anode for rechargeable lithium battery**, *Journal of Applied Physics* (2012), 112 (9), p. 093507.
- [181]. Munaò D., Valvo M., van Erven J., Kelder E. M., Hassoun J., Panero S., **Silicon-based nanocomposite for advanced thin film anodes in lithium-ion batteries**, *Journal of Materials Chemistry* (2012), 22 (4), p. 1556.
- [182]. Zhao K., Tritsarlis G. A., Pharr M., Wang W. L., Okeke O., Suo Z., Vlassak J. J., Kaxiras E., **Reactive flow in silicon electrodes assisted by the insertion of lithium**, *Nano letters* (2012), 12 (8), p. 4397.
- [183]. Zhou Y.-N., Xue M.-Z., Fu Z.-W., **Nanostructured thin film electrodes for lithium storage and all-solid-state thin-film lithium batteries**, *Journal of Power Sources* (2013), 234, p. 310.
- [184]. Yin J., Wada M., Yamamoto K., Kitano Y., Tanase S., Sakai T., **Micrometer-Scale Amorphous Si Thin-Film Electrodes Fabricated by Electron-Beam Deposition for Li-Ion Batteries**, *Journal of The Electrochemical Society* (2006), 153 (3), p. A472.



- [185]. Liu P., Sridhar N., Zhang Y.-W., **Lithiation-induced tensile stress and surface cracking in silicon thin film anode for rechargeable lithium battery**, *Journal of Applied Physics* (2012), 112 (9), p. 93507.
- [186]. Huggins R. A., Nix W. D., **Decrepitation model for capacity loss during cycling of alloys in rechargeable electrochemical systems**, *Ionics* (2000), 6, p. 57.
- [187]. Uehara M., Suzuki J., Tamura K., Sekine K., Takamura T., **Thick vacuum deposited silicon films suitable for the anode of Li-ion battery**, *Journal of Power Sources* (2005), 146 (1-2), p. 441.
- [188]. Takamura T., Uehara M., Suzuki J., Sekine K., Tamura K., **High capacity and long cycle life silicon anode for Li-ion battery**, *Journal of Power Sources* (2006), 158 (2), p. 1401.
- [189]. Hwang C.-M., Lim C.-H., Yang J.-H., Park J.-W., **Electrochemical properties of negative SiMox electrodes deposited on a roughened substrate for rechargeable lithium batteries**, *Journal of Power Sources* (2009), 194 (2), p. 1061.
- [190]. Deng H. X., Chung C. Y., Xie Y. T., Paul K. C., Wong K. W., Zhang Y., Tang Z. K., **Improvement of electrochemical performance of Si thin film anode by rare-earth La PIII technique**, *Surface and Coatings Technology* (2007), 201,
- [191]. Taeho M., Chunjoong K., Byungwoo P., **Electrochemical performance of amorphous-silicon thin films for lithium rechargeable batteries**, *Journal of Power Sources* (2006), 155, p. 391.
- [192]. Makiko U., Junji S., Kohki T., Kyoichi S., Tsutomu T., **Thick vacuum deposited silicon films suitable for the anode of Li-ion battery**, *Journal of Power Sources* (2005), 146, p. 441.
- [193]. Reyter D., Rousselot S., Mazouzi D., Gauthier M., Moreau P., Lestriez B., Guyomard D., Roué L., **An electrochemically roughened Cu current collector for Si-based electrode in Li-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2013), 239, p. 308.
- [194]. Yao Y., McDowell M., Ryu I., Wu H., Liu N., Hu L., Nix W., Cui Y., **Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life**, *Nano letters* (2011), 11 (7), p. 2949.
- [195]. Gowda S. R., Pushparaj V., Herle S., Girishkumar G., Gordon J. G., Gullapalli H., Zhan X., Ajayan P. M., Reddy A. L., **Three-dimensionally engineered porous silicon electrodes for Li ion batteries**, *Nano letters* (2012), 12 (12), p. 6060.
- [196]. Ge M., Rong J., Fang X., Zhang A., Lu Y., Zhou C., **Scalable preparation of porous silicon nanoparticles and their application for lithium-ion battery anodes**, *Nano Research* (2013), p. 1.
- [197]. Andreas Arie A., Chang W., Kee Lee J., **Electrochemical characteristics of semi conductive silicon anode for lithium polymer batteries**, *Journal of Electroceramics* (2009), 24 (4), p. 308.
- [198]. Chen X., Gerasopoulos K., Guo J., Brown A., Ghodssi R., Culver J. N., Wang C., **High rate performance of virus enabled 3D n-type Si anodes for lithium-ion batteries**, *Electrochimica Acta* (2011), 56 (14), p. 5210.
- [199]. Long B. R., Chan M. K. Y., Greeley J. P., Gewirth A. A., **Dopant Modulated Li Insertion in Si for Battery Anodes: Theory and Experiment**, *The Journal of Physical Chemistry C* (2011), 115 (38), p. 18916.
- [200]. Rousselot S., Gauthier M., Mazouzi D., Lestriez B., Guyomard D., Roué L., **Synthesis of boron-doped Si particles by ball milling and application in Li-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2012), 202, p. 262.
- [201]. Zhang W.-J., **Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2011), 196 (3), p. 877.

## **Chapitre 2 : L'électrode de silicium**

<b>2.1. Introduction .....</b>	<b>71</b>
<b>2.2. Réalisation des couches minces de silicium .....</b>	<b>71</b>
<b>2.3. Interactions silicium lithié / électrolyte liquide .....</b>	<b>75</b>
2.3.1. État de l'art .....	75
2.3.2. Rendement faradique et capacité irréversible .....	76
2.3.2.1 Définitions .....	76
2.3.2.2 Précision sur la détermination du rendement faradique .....	79
2.3.2.3 Contribution de la cellule de mesure .....	81
2.3.3. Effets du carbonate de vinyène (VC) sur l'interface électrode / électrolyte liquide ....	84
2.3.3.1 Démarche .....	84
2.3.3.2 Caractérisations électrochimiques .....	85
2.3.3.3 Caractérisations de surface .....	87
2.3.3.4 Discussion sur l'évolution de l'interface électrode / électrolyte liquide .....	92
2.3.3.5 Modification de la formulation de l'électrolyte .....	104
2.3.4. Influence de la teneur en VC sur le comportement électrochimique .....	105
2.3.4.1 Caractérisations électrochimiques .....	105
2.3.4.2 Discussion sur l'effet de la teneur en VC .....	107
2.3.5. Étude de l'autodécharge .....	111
2.3.5.1 Qu'est-ce que l'autodécharge ? .....	111
2.3.5.2 Études préliminaires .....	112
2.3.5.3 Protocole expérimental .....	114
2.3.5.4 Résultats .....	115
2.3.5.5 Discussion sur l'autodécharge .....	122
2.3.6. Bilan sur la réactivité du silicium lithié / électrolyte liquide .....	123
<b>2.4. Effet mémoire .....</b>	<b>124</b>
2.4.1. Manifestation .....	124
2.4.2. Phénomènes ou paramètres prépondérants .....	126
2.4.2.1 Fissuration .....	126
2.4.2.2 Potentiel de fin d'insertion .....	126
2.4.2.3 Épaisseur de la couche mince .....	127
2.4.2.4 Durée du floating de potentiel .....	128
2.4.3. Discussion sur l'effet mémoire .....	129
2.4.4. Bilan .....	133
<b>2.5. Conclusion .....</b>	<b>135</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>136</b>



## 2.1. Introduction

L'état de l'art établi dans le premier chapitre de ce manuscrit montre que l'utilisation du silicium en tant qu'électrode négative pour accumulateur Li-ion est une problématique complexe, à plusieurs paramètres, plus ou moins interdépendants. Malgré plusieurs annonces de grandes entreprises telles que Panasonic, un grand nombre de brevets déposés depuis bientôt 15 ans, ainsi que de fortes subventions de la part des autorités publiques, force est de constater que les problèmes inhérents au silicium ne semblent toujours pas résolus par les industriels pour envisager sereinement son intégration dans des proportions significatives au sein d'accumulateurs commerciaux. Dans le cas des travaux publiés jusqu'à présent, aucun ne propose une solution regroupant simultanément ces 4 propriétés :

- une tension et des capacités spécifiques de l'électrode (complète) intéressantes par rapport au graphite,
- un grammage d'électrode suffisant pour envisager une utilisation pour des accumulateurs à haute densité d'énergie,
- une bonne cyclabilité (au minimum, 80 % de la capacité initiale après 500 cycles),
- un rendement faradique proche de l'unité (>99,95%).

Bien que crucial dans un accumulateur Li-ion, ce dernier point est souvent ignoré, généralement au profit de la cyclabilité et de la capacité massique. Maîtriser conjointement ces 4 propriétés semble encore difficile au stade actuel des recherches. Dans cette optique, ces travaux de thèse ont consisté à aborder ces différents problèmes de manière distincte. L'utilisation de couches minces permet en effet de caractériser intrinsèquement le matériau en s'affranchissant des interactions ou limitations éventuelles des charges et du liant. Elles apparaissent donc comme un excellent outil pour étudier les interactions entre le silicium lithié et l'électrolyte liquide. De plus, leur bonne cyclabilité (dans des conditions adaptées) ont permis de mettre en évidence certains phénomènes à cinétique (très) lente, inhérent au matériau, comme la présence d'un effet mémoire.

## 2.2. Réalisation des couches minces de silicium

Parmi l'ensemble des techniques de dépôt envisageables, la pulvérisation cathodique radiofréquence à cathode magnétron a été retenue pour l'élaboration des couches minces étudiées, et ce, pour plusieurs raisons. Les métaux/métalloïdes alliés avec le lithium sont facilement déposables par pulvérisation cathodique, avec une excellente répétabilité. Deux modes de dépôt sont envisageables pour cette technique : en courant continu (DC) ou en courant alternatif radiofréquence (RF).

Pour expliquer succinctement le principe de cette technique, la pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression réduite. Elle consiste à éjecter des atomes d'une cible (matériau à déposer) grâce à son bombardement par un flux de particules énergétiques provenant du gaz de décharge,

dans une enceinte sous vide partiel. La cible est fixée sur une électrode (cathode) refroidie par une circulation d'eau et portée à une tension négative. Une seconde électrode (anode) est placée en regard de la cathode à quelques centimètres. En appliquant une différence de potentiel entre les deux électrodes, l'ionisation du gaz de décharge est provoquée, créant ainsi le plasma qui contient des électrons attirés par l'anode et des ions positifs attirés par la cible. S'ils ont suffisamment d'énergie, ces derniers vont éjecter des atomes de la cible qui vont se déposer à la surface du substrat à recouvrir placé en vis-à-vis, formant ainsi une couche mince. Le gaz de décharge utilisé est en général l'argon qui présente de nombreux avantages, tels qu'une faible énergie d'ionisation (induisant une facilité d'amorçage du plasma), une masse des atomes d'argon assez proche de celle des atomes de silicium (permettant un bon transfert d'énergie entre atomes lors des collisions), une très faible réactivité chimique, et un coût relativement faible.

L'utilisation d'un champ électrique alternatif radio-fréquence (13,56 MHz) permet la pulvérisation de tous types de matériaux qu'ils soient isolants ou conducteurs (Figure 2.1). L'alternance négative permet de charger positivement la surface de la cible par les ions  $\text{Ar}^+$  qui la bombardent. Lors de l'alternance positive, la cathode attire les électrons qui la déchargent. L'accélération subie par des électrons dans un champ électrique est environ  $10^5$  fois supérieur à celle des ions argon. Ainsi, le nombre d'électrons arrivant sur la cible pendant l'alternance positive est nettement supérieur au nombre d'ions collectés pendant l'alternance négative. Autrement dit, une auto-polarisation négative (valeur moyenne de la tension) se développe sur la cible. Ainsi, les ions  $\text{Ar}^+$  viennent pulvériser la cible isolante.

La cathode magnétron constitue un perfectionnement de la cathode qui permet d'accroître la vitesse de dépôt en combinant un champ magnétique intense perpendiculairement au champ électrique. Le nombre de particules éjectées de la cible dépend du nombre d'ions  $\text{Ar}^+$  présents dans le plasma et, surtout à proximité de la cible. En superposant au champ électrique un champ magnétique parallèle à la cathode (en plaçant des aimants sous celle-ci), les trajectoires électroniques vont s'enrouler autour des lignes de champ magnétique, augmentant alors considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode. Une zone de plasma intense est ainsi créée au voisinage de la cible (Figure 2.2).

Les paramètres de dépôt ont une forte influence sur les propriétés des couches minces. Dans le cas d'un dépôt avec une seule cible, sans gaz réactif, et sans chauffage intensionnel du substrat, la pression de travail (de l'ordre du Pa) influe sur la vitesse de dépôt, l'adhérence et la morphologie de la couche mince. La densité de puissance influe sur la vitesse de dépôt ainsi que l'énergie des espèces incidentes. Enfin, de manière évidente, la durée du dépôt permet de contrôler l'épaisseur du film.

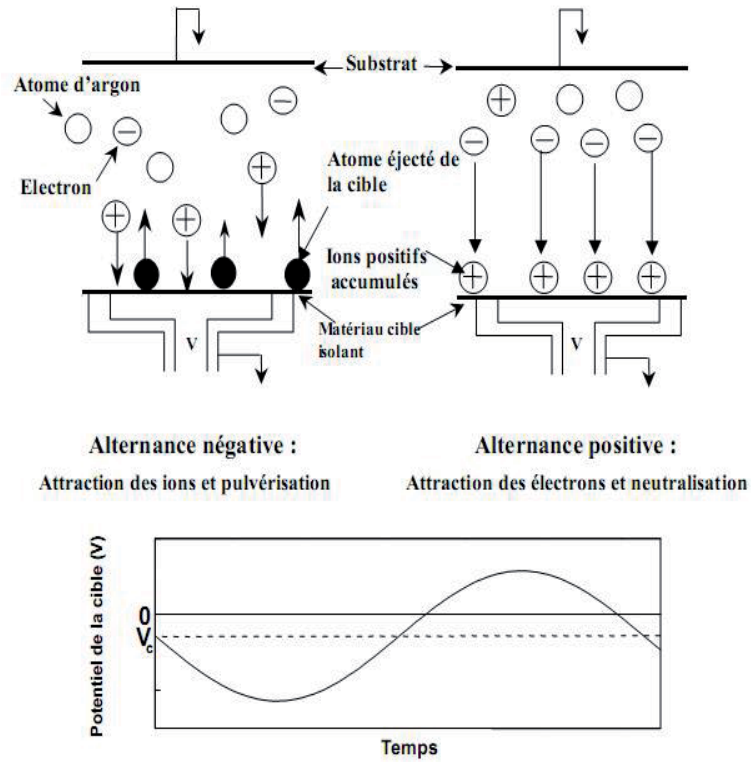


Figure 2.1 : Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique en radiofréquence.

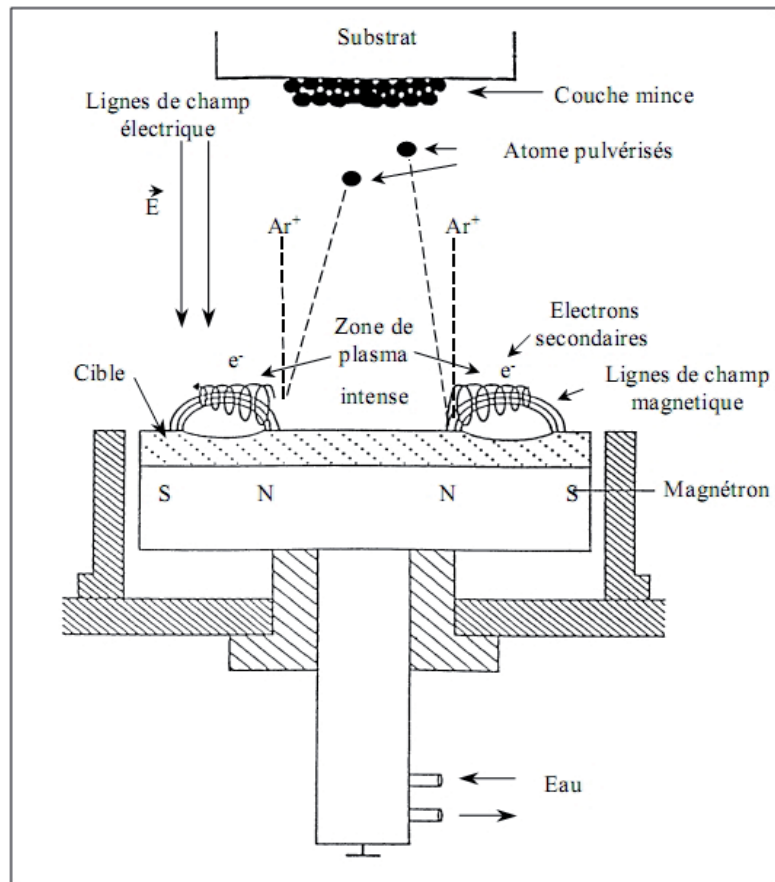


Figure 2.2 : Principe de la pulvérisation à cathode magnétron.

Les conditions de dépôt des films de silicium conduisant aux meilleures performances électrochimiques ont été optimisées dans la thèse de V.-P. Phan<sup>[1]</sup>. Il s'avère que les meilleurs résultats en électrolyte liquide ont été obtenus avec des films minces denses et amorphes, obtenus à une pression de travail de 0,5 Pa. Des pressions plus élevées (1,3 et 2 Pa) engendrent une morphologie présentant une surface rugueuse caractéristique d'une croissance colonnaire, néfaste à la cyclabilité de l'électrode. Il est possible d'imaginer que, dans ce cas, la présence de joints de grains plus ou moins orthogonaux au substrat, favorise une décohésion rapide du film lors des cycles d'expansion/contraction répétés, à la différence d'un film dense. En mode RF, une puissance de 75 W (1,7 W.cm<sup>-2</sup>) a été choisie afin d'obtenir un bon compromis entre une vitesse de dépôt moyenne et la limitation d'éventuelles dégradations au niveau de la cible (décollement du support).

Dans le cadre de cette étude, les couches minces de silicium ont été réalisées à l'aide d'une machine de dépôt de type PLASSYS MP700. La cible utilisée est une cible de silicium à 99,999 % de pureté, de 75,5 mm de diamètre (Cerac Inc.) Chaque dépôt est réalisé une fois la pression limite de  $7.10^{-5}$  Pa atteinte dans l'enceinte. La pression de travail retenue est de 0,5 Pa d'argon pur à 99,999 %, la puissance appliquée est de 75 W, et les dépôts sont réalisés sur différents substrats non chauffés intentionnellement. La distance cible/substrat est égale à 80 mm. Dans le cadre des études en électrolyte liquide, le substrat utilisé est une feuille de Cu (dont la pureté est de 99,95 %) de 17 µm d'épaisseur (Advent Research Materials). Ce substrat présente l'avantage d'être rugueux et de présenter des motifs pyramidaux d'environ 1 µm de hauteur sur l'une de ses faces (Figure 2.3). Des mesures AFM, effectuées par Lucile MARTIN de l'IPREM de Pau, indiquent que sa rugosité ( $Rq^8$ ) est de 816 nm et sa surface ( $SAD^9$ ) de 28 % (Figure 2.4). Il a été montré que ce type de substrat permet d'améliorer l'adhérence de la couche mince lors du cyclage, et, donc, d'augmenter la cyclabilité de l'électrode<sup>[1]</sup>. Dans la suite de ce manuscrit, les épaisseurs des couches minces indiquées ont été mesurées et calibrées à l'aide d'un profilomètre mécanique sur un substrat de silicium. La surface développée par le substrat de cuivre conduit donc à la formation d'une couche mince dont l'épaisseur est une distribution, avec une moyenne correspondant à l'épaisseur mesurée sur un wafer de silicium divisée par le rapport surface développée / surface projetée. Elle peut donc être localement plus faible que la valeur indiquée.

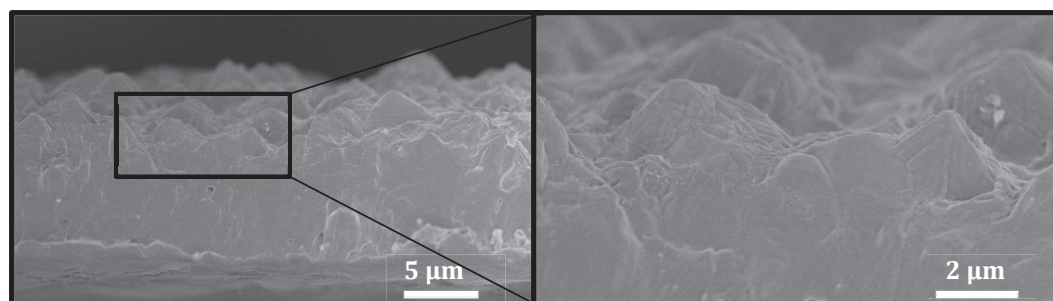


Figure 2.3 : Images MEB en section du substrat de cuivre utilisé lors de cette étude.

<sup>8</sup> Le  $Rq$  représente la rugosité (déviations standard en hauteur d'une surface donnée).

<sup>9</sup> Le rapport  $SAD$  (pour Surface Area Difference) est calculé de la manière suivante :

$$SAD(\%) = [(Surface\ mesurée - Surface\ projetée) / Surface\ projetée] \times 100$$



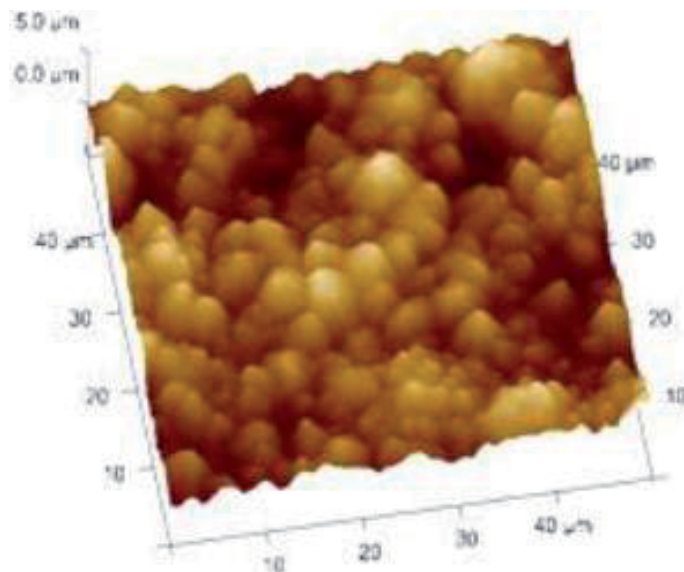


Figure 2.4 : Image AFM du substrat en cuivre utilisé lors de cette étude.

## 2.3. Interactions silicium lithié / électrolyte liquide

### 2.3.1. État de l'art

De nature similaire à celle du graphite, la SEI formée à la surface du silicium lithié laisse apparaître quelques spécificités, notamment en matière de composition. Ainsi, dans le cas du silicium et en présence de  $\text{LiPF}_6$ , il est décelé la présence de composés  $\text{SiF}_x$ <sup>[2-4]</sup>, résultat de l'attaque de l'oxyde de silicium par HF dont la présence est difficilement évitable avec l'utilisation de sels fluorés. L'oxyde natif à la surface du silicium (généré par réaction avec l'eau et  $\text{O}_2$  de l'air) conduit à la formation de siloxanes<sup>[2]</sup> et de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ <sup>[5]</sup> sur les couches internes de la SEI. Les siloxanes sont données pour être bénéfiques à la cyclabilité d'électrodes à base de silicium. Ceci proviendrait de la relative stabilité des liaisons Si-O et Si-C (318 et 452  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) par comparaison avec les liaisons carbonées C-O et C-C (346 et 352  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>[3]</sup>. Cependant, il est difficile de dire si cette propriété à l'échelle d'une liaison atomique isolée à la surface de l'électrode peut avoir une influence significative sur la stabilité d'un système évoluant à l'échelle submicronique. Plus récemment, il a été déterminé par RMN que la grande majorité de la capacité irréversible mesurée dans le cas du silicium provient essentiellement de la réduction des solvants, générant des polymères de type PEO (oxyde de polyéthylène) et des oligomères non lithiés<sup>[6]</sup>.

L'utilisation d'un additif de passivation a également été testée dans le cas du silicium. Plusieurs études ont déjà montré l'intérêt d'additifs tels que le VC<sup>[7-10]</sup>, le carbonate de fluoroéthylène (FEC)<sup>[11-15]</sup>, l'anhydride succinique (SA)<sup>[16, 17]</sup>, ou encore le tris(pentafluorophenyl) borane (TPFPB)<sup>[18]</sup> pour améliorer les performances électrochimiques des électrodes à base de silicium. La plupart des études se bornent à constater les effets bénéfiques de ces additifs, en termes de cyclabilité notamment. Il a par exemple été possible de maintenir 50 % de la capacité initiale d'une couche mince de silicium de 150 nm après 500 cycles, avec un rendement faradique proche de 100 % après 3 cycles, avec l'ajout de seulement

1 % massique de VC à un électrolyte standard de type 1 M LiPF<sub>6</sub> dans EC:DMC (1:1 v/v), alors que sans VC, la capacité chargée atteint seulement 35 % de la capacité initiale après 200 cycles<sup>[7]</sup>. L'analyse des spectres d'impédance montre que la résistance interne augmente continuellement sans VC, alors qu'elle reste stable en présence de l'additif. Des résultats similaires ont été obtenus avec FEC. L'anhydride succinique améliore également la cyclabilité mais tend à augmenter la résistance interne du système<sup>[16]</sup>. Enfin, le TPFPB présente un comportement similaire à ces homologues, bien que 5 % soient nécessaires pour aboutir à une amélioration des performances<sup>[18]</sup>. Dans tous les cas, l'amélioration de la cyclabilité a été attribuée à une stabilisation de la SEI, tant chimique que morphologique, qui évite à l'électrode d'être pulvérisée. Cependant, ces interprétations apportées par l'analyse par spectroscopie XPS, de clichés MEB, de spectroscopie d'impédance et de cyclage galvanostatique se limitent simplement à une description phénoménologique des améliorations constatées, et ne propose pas de mécanisme précis de l'interaction entre l'électrolyte liquide et l'électrode de silicium. De plus, l'influence de ces améliorations sur le rendement faradique n'est généralement pas étudiée, alors qu'il s'agit d'un point crucial.

## 2.3.2. Rendement faradique et capacité irréversible

### 2.3.2.1 Définitions

Dans le cas d'une électrode 'négative' caractérisée face à du lithium métallique, la convention suivante sera utilisée. La décharge est associée à l'insertion de lithium (réduction), et la charge à l'extraction de lithium (oxydation). Ainsi, comme évoqué dans le chapitre 1, le rendement faradique (Équation 1.8) se définit par la relation suivante :

$$\eta = \frac{Q_c}{Q_d} \quad (2.1)$$

où  $Q_c$  est la capacité chargée et  $Q_d$  la capacité déchargée.

La capacité irréversible ( $Q_i$ ) correspond à la différence entre la capacité déchargée et la capacité chargée tel que :

$$Q_i = Q_d - Q_c \quad (2.2)$$

En configuration Li-ion, la capacité déchargée restante d'un accumulateur au cycle  $n$  ( $Q_d(n)$ ) en fonction de la capacité déchargée du cycle précédent ( $Q_d(n-1)$ ) et du rendement faradique est donnée par la relation suivante :

$$Q_d(n) = Q_d(n-1) \times \eta(n) \quad (2.3)$$

En supposant que le rendement faradique soit constant à chaque cycle ( $\eta(n) = \eta$ ), cette relation conduit à :

$$Q_d(n) = Q_1 \times \eta^n \quad (2.4)$$

où  $Q_1$  correspond à la capacité déchargée initiale. Cette hypothèse permet de fixer un objectif en termes de rendement faradique pour tenter d'atteindre la cyclabilité visée du système Li-ion.

La majorité des études sont cependant réalisées en premier lieu en « demi-cellule ». Dans cette configuration, la réversibilité de la réaction d'insertion et la cyclabilité qui en découle peut être évaluée. Cependant, le lithium métal constituant une source quasi-infinie de lithium, la perte de ce dernier reste invisible pour le système qui continuera à échanger autant de lithium qu'il le pourra. Une bonne cyclabilité malgré un mauvais rendement faradique est donc possible, sans que cela soit contradictoire. En configuration Li-ion, par contre, l'électrode positive lithiée, constitue l'unique source de lithium échangeable par les deux électrodes, avec une quantité de lithium limitée voisine de la capacité échangée au premier cycle. Par conséquent, le lithium engagé dans des processus de passivation et d'autres processus irréversibles devient inutilisable par le système. Le mauvais rendement faradique se traduit donc immédiatement par une chute de capacité de l'accumulateur.

La capacité irréversible cumulée mesurée en demi-cellule permet d'évaluer la cyclabilité maximale accessible pour cette électrode associée à une électrode positive lithiée dans un système Li-ion. Celle-ci ne doit pas dépasser une certaine proportion de la capacité déchargée initiale après un nombre donné de cycles. L'évaluation du nombre de cycles nécessaires pour que cette capacité irréversible cumulée devienne supérieure ou égale à un pourcentage de la capacité chargée initiale en fonction du rendement faradique ( $\eta$ ) peut être effectuée aisément. La capacité irréversible cumulée se définit par :

$$Q_{ic}(n) = Q_{ic}(n-1) + Q_i(n) \quad (2.5)$$

Avec  $Q_{ic}(n)$ , la capacité irréversible cumulée au  $n^{\text{ème}}$  cycle, et  $Q_i(n)$  la capacité irréversible au  $n^{\text{ème}}$  cycle.

Dans le cas d'une réaction d'insertion parfaitement réversible au cours des cycles, une première approximation consiste à supposer la capacité déchargée et le rendement faradique (rendant compte des réactions parasites) constants au cours du cyclage. Ceci implique la constance de la capacité chargée, et donc également la capacité irréversible au cours du cyclage. Ainsi :

$$\text{quel que soit } n, \quad Q_i(n) = Q_i \quad (2.6)$$

(pour  $n > 1$ , car la capacité irréversible initiale est généralement prise en compte dans le dimensionnement des électrodes)

Donc :

$$Q_{ic}(n) = Q_i(1) + (n-1).Q_i = (n-1).Q_i \quad (2.7)$$

(car  $Q_i(1) = 0$ , on ne s'intéresse qu'à l'évolution du système, après sa formation)

On définit :

$$\eta(n) = \frac{Q_c(n)}{Q_c(n) + Q_i(n)} \Leftrightarrow \eta = \frac{Q_c}{Q_c + Q_i} \quad (2.8)$$

$$\Leftrightarrow Q_i = \frac{Q_c (1 - \eta)}{\eta}$$

avec  $Q_c(n)$ , la capacité chargée au  $n^{\text{ième}}$  cycle.

Avec (2.7) on obtient :

$$Q_{ic}(n) = \frac{(n-1) Q_c (1 - \eta)}{\eta} \quad (2.9)$$

Le cahier des charges habituel pour un accumulateur Li-ion impose que sa capacité au bout de 500 cycles doit être supérieure ou égale à 80 % de sa capacité initiale. Ceci impliquerait donc en configuration Li-ion que:

$$\frac{Q_{ic}(n)}{Q_c} \leq 0,2 \quad (2.10)$$

Avec (2.9) :

$$\frac{(n-1)(1-\eta)}{\eta} \leq 0,2 \quad (2.11)$$

La Figure 2.5 représente le nombre de cycles qu'il est possible de réaliser avant d'atteindre cette limite de 80 % de la capacité initiale, pour un rendement faradique donné en supposant, dans le cas du modèle « demi-cellule » (avec du lithium métallique), que la seule source d'irréversibilité provient de l'électrode de travail. Le Tableau 2.1 indique le nombre de cycles correspondant à la limite de 80 % de la capacité initiale, selon la valeur du rendement faradique, pour les deux modèles.

Les différences de valeur observées entre ces deux modèles proviennent du fait que, dans le cas de l'accumulateur complet, la capacité est multipliée par le rendement faradique à chaque cycle et donc tend à diminuer. Alors que dans le second cas, la capacité est constante à chaque cycle et seule l'irréversibilité est comptabilisée (toujours en considérant la réaction principale comme réversible). À titre indicatif, en « demi-cellule », l'objectif industriel peut être atteint si le rendement faradique à chaque cycle reste supérieur ou égal à 99,96 %.

En pratique, dans le cas du silicium, l'écart à l'unité du rendement faradique peut provenir de plusieurs phénomènes :

- la réduction irréversible d'oxydes de surface  $\text{SiO}_x$  lors de la première insertion,
- la formation d'une SEI à la surface de la matière active,
- l'isolation électronique de la matière active lithiée.

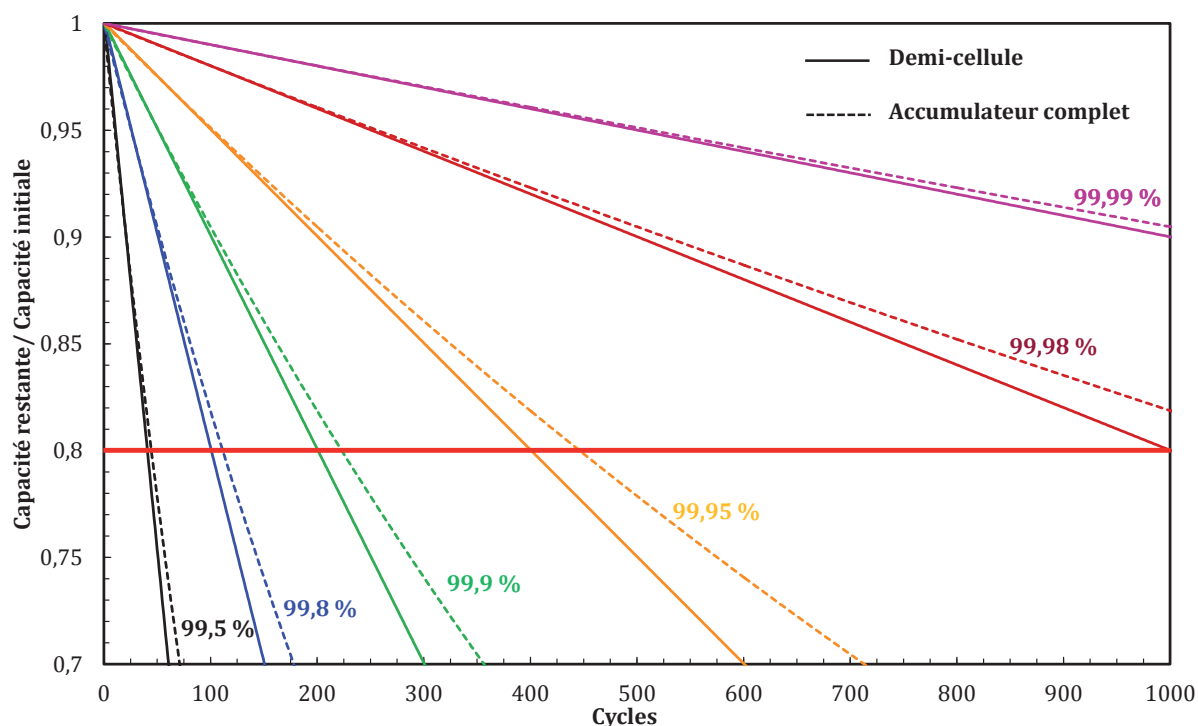


Figure 2.5 : Évolution de la capacité restante par rapport à la capacité initiale en fonction du nombre de cycles et du rendement faradique, où la capacité restante se définit par la différence entre la capacité initiale et la capacité irréversible cumulée.

Tableau 2.1 : Nombre de cycles réalisables ( $n$ ) avant d'atteindre la limite de 80 % de la capacité initiale en fonction du rendement faradique.

Modèle « accumulateur complet » (Li-ion) $\eta^n \geq 0,8$	
$\eta$ (%)	$n$
99,5	44
99,8	111
99,9	223
99,95	446
99,98	1115
99,99	2231

Modèle « demi-cellule » (lithium métallique) $\frac{(n-1)(1-\eta)}{\eta} \leq 0,2$	
$\eta$ (%)	$n$
99,5	40
99,8	100
99,9	200
99,95	400
99,98	1000
99,99	2000

### 2.3.2.2 Précision sur la détermination du rendement faradique

Le calcul du rendement faradique demande une grande précision de mesure. Il est donc nécessaire de vérifier au préalable que les appareils de mesure permettent d'atteindre une telle précision. Pour ce faire, une analyse a été réalisée en connectant une résistance de 10 k $\Omega$  aux bornes d'une voie du galvanostat / potentiostat VMP et en appliquant le programme suivant :

- 10 cycles à 50  $\mu\text{A}$  (10 h en courant positif et 10 h en courant négatif), avec une gamme de courant de 100  $\mu\text{A}$ ,
- 10 cycles à 50  $\mu\text{A}$  (10 h en courant positif et 10 h en courant négatif), avec une gamme de courant de 10 mA,
- 10 cycles à 100  $\mu\text{A}$  (10 h en courant positif et 10 h en courant négatif), avec une gamme de courant de 100  $\mu\text{A}$ ,
- 10 cycles à 150  $\mu\text{A}$  (10 h en courant positif et 10 h en courant négatif), avec une gamme de courant de 10 mA.

Les valeurs de courant et de résistance ont été choisies pour se placer dans la gamme typique de courant et de tension des matériaux caractérisés. La Figure 2.6 résume les résultats obtenus.

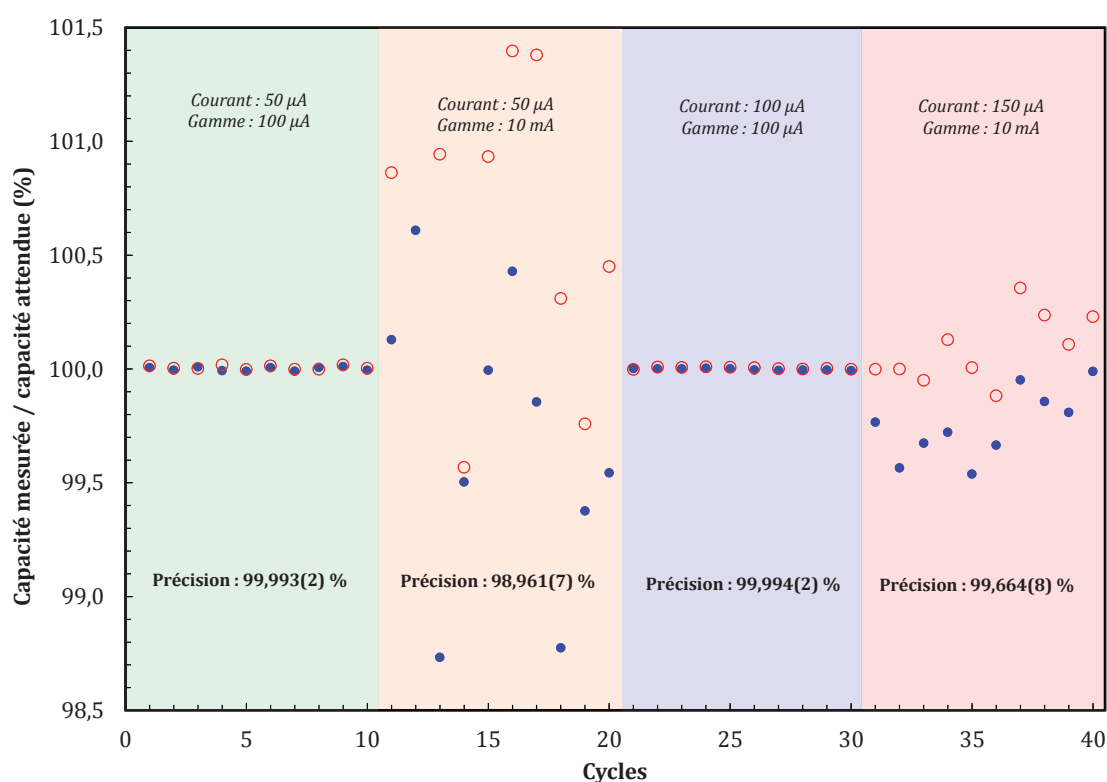


Figure 2.6 : Mesure de la précision d'une voie standard d'un cycleur VMP (Biologic®). Ronds bleus : courant positif ; cercles rouges : courants négatifs.

Les précisions obtenues lorsque la valeur du courant est de l'ordre de grandeur de la limite de la gamme sont très bonnes. Par contre, les résultats obtenus pour la gamme de courant de 10 mA mettent en évidence un problème pouvant venir du calcul de la capacité par le logiciel, ou d'un défaut de régulation du courant. La Figure 2.7 représente l'évolution du courant (positif) en fonction du temps pour les 20 premiers cycles. Il apparaît alors que la régulation du courant est beaucoup moins précise pour la gamme de 10 mA. Le calcul de la capacité par intégration de cette courbe confirme les valeurs obtenues avec le logiciel EC-Lab jusqu'à la centaine de nAh, soit une précision supérieure à 99,99 %. La mesure de capacité semble donc suffisamment précise pour déterminer un rendement faradique avec une précision de l'ordre de 99,99 %. Ces

analyses indiquent que les résultats disparates obtenus avec la gamme de 10 mA sont uniquement dus à la difficulté rencontrée par le galvanostat à réguler avec précision un courant trop faible par rapport à la gamme choisie. En application réelle, lors du cyclage d'un accumulateur où les conditions de fin de charge et de décharge sont plutôt associées à un potentiel, cette variation de la valeur du courant (de l'ordre du %) n'aura pas d'influence significative sur le comportement de la cellule électrochimique.

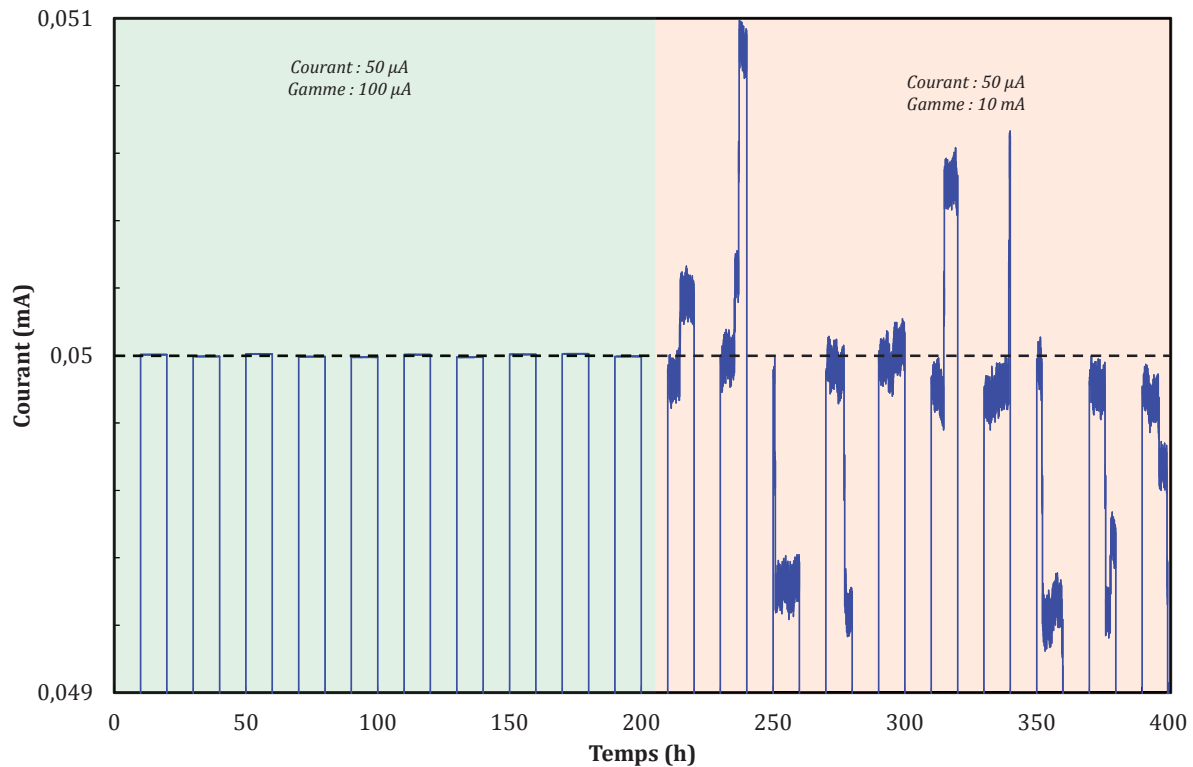


Figure 2.7 : Influence de la gamme de courant sur la précision de la régulation des faibles courants.

### 2.3.2.3 Contribution de la cellule de mesure

En plus de la matière active, d'autres composants de la cellule électrochimique sont susceptibles de contribuer à une capacité irréversible. En effet, les parties conductrices de la pile bouton connectées à l'électrode de travail sont également portées à des potentiels réducteurs. Il est donc probable qu'une partie des électrons initialement destinés à faire travailler la matière active, et donc comptabilisés dans la capacité mesurée, sert en réalité à réduire des oxydes métalliques présents en surface et à former une couche de passivation. Afin de quantifier cette irréversibilité liée à la cellule de mesure, cette dernière a été assemblée avec un empilement standard (lithium métallique, séparateurs, électrolyte avec VC), mais en l'absence de matière active. Trois cas de figures ont été considérés :

- soit la pile bouton est assemblée avec un collecteur de courant de cuivre standard, dont la face lisse est mise en regard du lithium (B Cul),
- soit la pile bouton est assemblée avec un collecteur de courant de cuivre standard, dont la face rugueuse est mise en regard du lithium (B Cur),



- soit la pile bouton est assemblée sans collecteur de courant de cuivre, la partie interne de la coupelle est mise en regard du lithium (B nCu).

La passivation étant un phénomène dépendant du temps et du potentiel (pour une température donnée), le profil électrochimique d'une électrode de silicium de 50 nm a été simulé par une succession de phases potentiostatiques et galvanostatiques afin de reproduire au mieux les contraintes d'un système réel (Figure 2.8). En l'absence de matière active, la seule incertitude pour reproduire ce profil réside dans la valeur du courant à appliquer lors des phases galvanostatiques. Deux courants ont donc été testés : 1  $\mu\text{A}$  et 10  $\mu\text{A}$ . L'importation de profil de potentiel (PPI<sup>10</sup>) aurait été un outil adapté à ce type de caractérisation, mais nous n'en avons eu connaissance que tardivement.

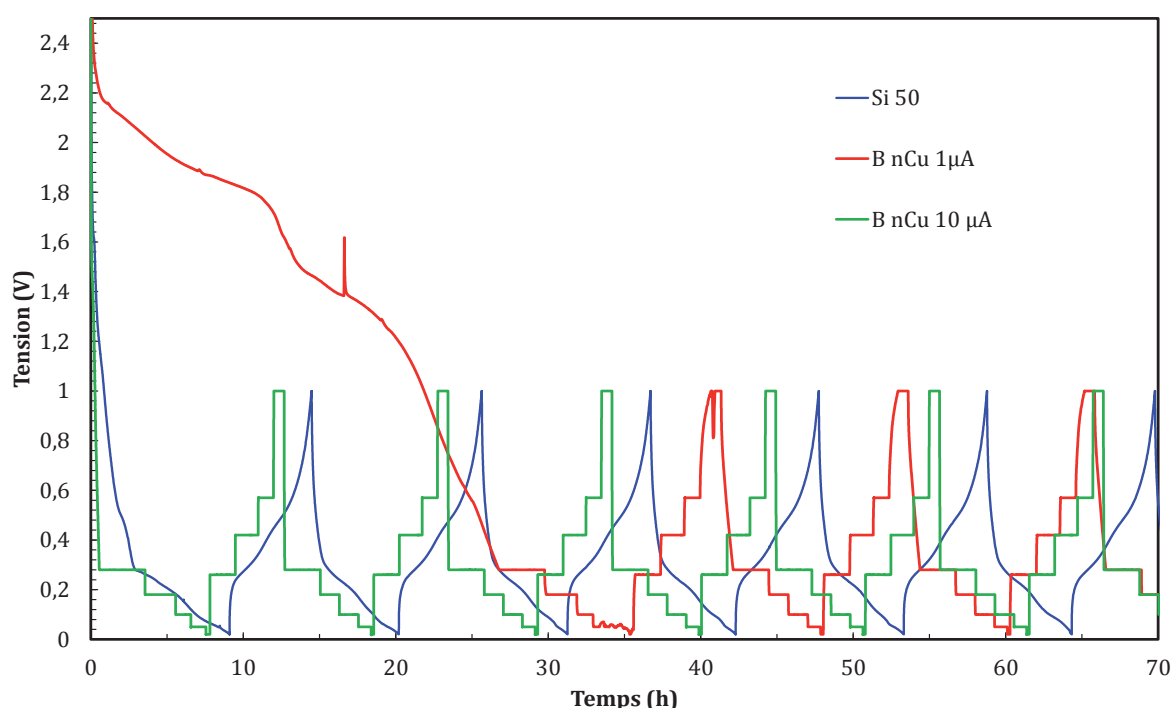


Figure 2.8 : Approximation du profil électrochimique d'un système réel (électrode de silicium de 50 nm) par une succession d'étapes potentiostatiques et galvanostatiques.

La passivation des éléments conducteurs conduit à générer une capacité irréversible. La Figure 2.9 présente la capacité irréversible cumulée de ces différents systèmes sans matière active, et comportant des couches minces de silicium de différentes épaisseurs (50 nm, 100 nm et 400 nm), à différents potentiels de fin de décharge (20 mV et 50 mV), à régime constant.

<sup>10</sup> PPI (Potentio Profile Importation) : cette technique disponible dans EC-Lab© (Biologic®) permet d'imposer un profil électrochimique par la succession de phases potentiostatiques, par l'importation d'un fichier texte à deux colonnes (temps (s), et tension (V)). Initialement développé pour simuler les conditions réelles d'utilisation de batteries pour véhicules électriques, ce programme semble très adapté à la quantification de la réactivité des cellules de caractérisation, de par son caractère très dépendant du temps et du potentiel.

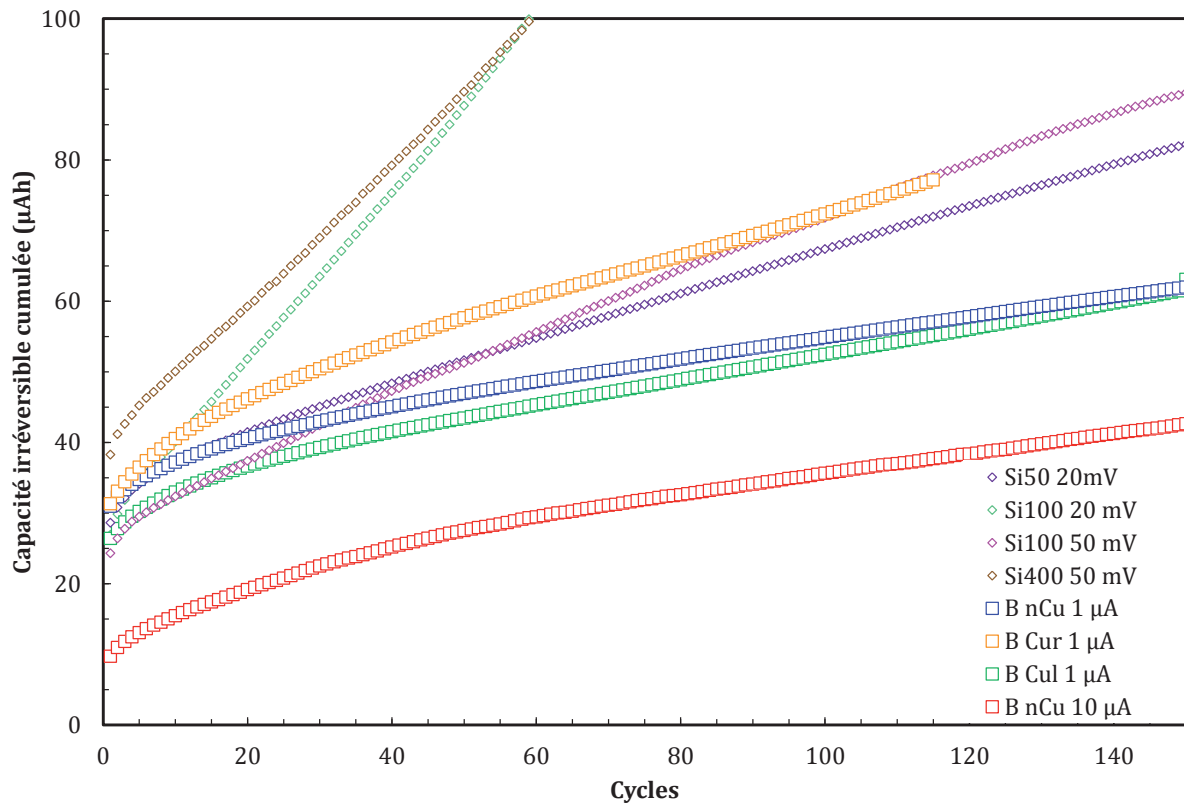


Figure 2.9 : Capacité irréversible cumulée de différents systèmes avec ( $\diamond$ ) et sans ( $\square$ ) matière active, lors d'un cyclage en pile bouton (CR2032). nCu : sans substrat de cuivre, Cur : partie rugueuse du substrat de cuivre mise en regard du lithium, Cul : partie lisse du substrat de cuivre mise en regard du lithium.

Les Figure 2.8 et Figure 2.9 montrent clairement que la capacité irréversible lors du premier cycle est fortement dépendante des courants appliqués. Ceci s'explique par le fait que les « forts » courants tendent à faire polariser le système plus rapidement vers les limites de potentiels, limitant alors la quantité d'électrolyte dégradé. Pour le système sans cuivre (B nCu), la pente de la courbe est identique pour les deux valeurs de courants à partir du 40<sup>ème</sup> cycle, indiquant que la capacité irréversible générée est identique pour chaque cycle. La rugosité du substrat en vis-à-vis du lithium semble également avoir une forte influence. En effet, le cuivre dont le côté rugueux est exposé face au lithium tend à générer à chaque cycle plus d'irréversibilité que les surfaces lisses de par la surface qu'elles développent (sachant que la surface lisse du cuivre et de la coupelle en inox ont des rugosités comparables). L'irréversibilité générée par la surface rugueuse est proche de celle obtenue pour des couches minces de silicium de 50 nm. Dans ce cas, la fissuration de l'électrode au cours du cyclage génère une surface négligeable par rapport à la surface initiale de l'électrode. Dès que l'épaisseur devient supérieure ou égale à 100 nm (avec un potentiel de fin de décharge de 20 mV), le point précédent n'est plus vérifié et la surface créée par le cyclage génère une quantité non négligeable d'irréversibilité à chaque cycle. L'utilisation d'un potentiel de fin de décharge plus haut (50 mV au lieu de 20 mV) tend à limiter la capacité irréversible à chaque cycle, grâce à une limitation du temps passé aux potentiels les plus réducteurs, mais également à la plus faible quantité de lithium inséré (induisant des variations volumiques plus limitées). On peut noter que les capacités irréversibles générées lors du premier cycle pour les systèmes comportant de la matière active

sont très proches, quels que soient l'épaisseur ou le potentiel de fin de décharge, ce qui indique que l'irréversibilité créée est principalement due à la passivation de la surface initiale, quasiment identique pour tous ces systèmes. Par ailleurs, il est également intéressant de noter que, hormis le premier cycle, le rendement faradique associé au « cyclage » sans matière active est de l'ordre de 80 %. Cela signifie que 80 % des produits formés durant la décharge sont réoxydés lors de la charge. Il est très souvent mentionné dans la littérature, notamment dans les études concernant le graphite, que les produits de passivation se forment de manière irréversible. Bien que ces derniers génèrent de l'irréversibilité, ils ne sont en réalité pas forcément stables électrochimiquement dans toute la gamme de potentiel considérée. La borne supérieure de potentiel utilisée pour le cyclage de l'électrode de silicium ( $\sim 1$  V) est nettement plus élevée que celle utilisée lors du cyclage du graphite ( $\sim 0,2$  V), ce qui explique sans doute la différence de comportement de la SEI.

### 2.3.3. Effets du carbonate de vinylène (VC) sur l'interface électrode / électrolyte liquide

#### 2.3.3.1 Démarche

L'interface électrode/électrolyte joue un rôle prépondérant dans le fonctionnement d'un système électrochimique. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des électrodes de silicium où le fonctionnement à bas potentiel s'ajoute aux fortes variations volumiques lors de l'insertion/désinsertion du lithium. La réactivité de cette interface vis-à-vis de l'électrolyte peut être modifiée par ajout d'additifs de passivation tels que carbonate de vinylène<sup>[7-11, 19]</sup> (VC), le carbonate d'éthylène fluoré<sup>[11-15]</sup> (FEC) ou encore l'anhydrique succinique<sup>[16, 17]</sup> (SA) ; ceci ayant pour conséquence une amélioration des performances électrochimiques du silicium en demi cellule, notamment en termes de cyclabilité. Cependant, les mécanismes d'action de ces additifs sont mal connus, l'amélioration étant généralement attribuée à une SEI présentant de meilleures propriétés.

Dans le cas du VC, son influence sur la SEI formée à la surface du graphite a été largement étudiée. Bien que certaines zones d'ombres subsistent, il apparaît que le VC est impliqué dans la formation de la première couche de SEI, limitant alors la réduction des autres constituants de l'électrolyte. De plus, cette première couche présente de bonnes propriétés, attribuées à la présence de composés carbonés à forte masse moléculaire<sup>[20]</sup>. Cependant, il est difficile d'extrapoler ces résultats au cas du silicium, les contraintes étant clairement différentes. En effet, les variations volumiques que subit le silicium lors du cyclage électrochimique sont très importantes, pouvant aller jusqu'à 300 % pour rappel, contre 10 % dans le cas du graphite.

En plus de vérifier l'effet bénéfique du VC sur les performances électrochimiques du silicium, ces travaux ont pour objectif de comprendre les mécanismes d'action de cet additif et les interactions entre l'électrolyte et le silicium lithié. Cette étude s'appuie principalement sur l'analyse approfondie de résultats électrochimiques et de caractérisations morphologiques par MEB et AFM, et physico-chimiques par spectroscopie XPS.

### 2.3.3.2 Caractérisations électrochimiques

L'étude a été réalisée sur des électrodes de 500 nm de silicium montées en demi-pile face à du lithium et dans un électrolyte composé de 1 M  $\text{LiPF}_6$  dissout dans EC/PC/DMC (1/1/3 en volume)) avec et sans 2 % massique de VC. La caractérisation électrochimique est réalisée à courant constant ( $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , ce qui équivaut à un régime de l'ordre de C/4, ramené aux valeurs théoriques de capacité), entre 0 et 1 V, sans relaxation. Dans l'ensemble des caractérisations électrochimiques présentées dans ce manuscrit, le volume d'électrolyte introduit dans la pile bouton est constant (ce dernier est ajouté à l'aide d'une micropipette).

En l'absence de VC dans l'électrolyte, l'électrode de silicium atteint un maximum de capacité après une quinzaine de cycles avant de s'effondrer pour atteindre 50 % de sa capacité maximale après seulement 70 cycles, et 20 % après 150 cycles. Cette évolution de la capacité est associée à un rendement faradique assez faible et fluctuant (Figure 2.10). En présence de 2% de VC, en revanche, 84 % de la capacité chargée maximale est maintenue après 500 cycles, avec un rendement faradique supérieur à 99 % dès le 3<sup>ème</sup> cycle. Ces résultats confirment donc bien l'effet bénéfique de cet additif à la fois sur la cyclabilité et le rendement faradique, en accord avec les résultats de la littérature.

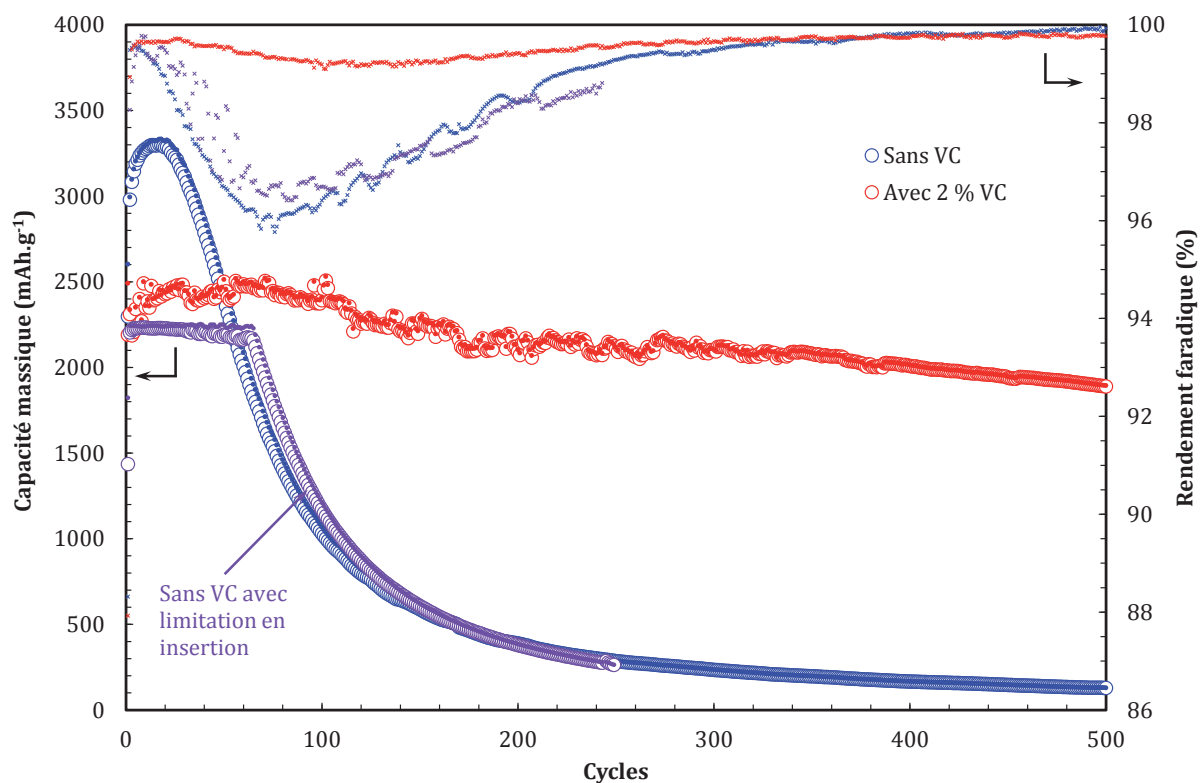


Figure 2.10 : Évolution de la capacité en décharge (cercle), en charge (point), et du rendement faradique (croix) au cours du cyclage d'une couche mince de silicium de 500 nm, à un régime de C/4, entre 0 et 1 V, dans un électrolyte avec (en rouge) et sans (en bleu) VC.

Il faut noter que les valeurs de capacité mesurées restent assez éloignées des capacités théoriques ( $3579 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , pour rappel), malgré une décharge jusqu'à 0 V. Ceci provient principalement du fait que le flux lithium diffusant au sein de l'électrode est bien plus lent que le

flux de lithium entrant à la surface de l'électrode qui est imposé par la densité de courant utilisée. Cette différence de cinétique engendre l'accumulation de lithium à la surface de l'électrode en décharge et donne naissance à une surtension de concentration importante. Celle-ci contribue à atteindre prématurément la borne basse de tension, alors que le cœur de l'électrode n'est pas encore saturé en lithium.

Les capacités échangées en l'absence de VC étant plus élevées en début de cyclage, les variations de volume correspondantes sont donc plus importantes et sont donc susceptibles de contribuer à la perte de capacité plus rapide de l'électrode de silicium dans ce milieu. La cyclabilité en l'absence de VC a donc été évaluée en réalisant également le cyclage avec une capacité limitée (correspondant à celle de l'électrode cyclée avec VC), de manière à déterminer l'influence de ce paramètre. En définitive, il s'avère que cette limitation de capacité (courbe violette, Figure 2.10) ne permet de gagner que quelques cycles avant la forte chute, superposable à la courbe sans limitation.

Les profils électrochimiques des premiers cycles sont présentés sur la Figure 2.11. Il apparaît que le premier cycle n'est pas modifié par l'ajout de l'additif. Les deux courbes, avec et sans VC, présentent le même pseudo-plateau en dessous de 150 mV, et des capacités déchargées et chargées similaires. Des différences commencent à apparaître à partir du second cycle. Tout d'abord, la quantité de lithium insérée augmente notablement à chaque cycle lorsque l'électrolyte est exempt de VC (+15 % entre les deux premières capacités déchargées), alors qu'elle reste stable, voire même tend à légèrement décroître, en présence de VC. Ensuite, il apparaît que le comportement précédemment décrit est une conséquence de l'évolution des profils électrochimiques. En effet, alors que les profils coïncident au début de la décharge pour les deux compositions d'électrolyte, une chute brutale de potentiel intervient lors de la seconde partie de la décharge lorsque le cyclage est effectué dans l'électrolyte avec VC, tandis que la chute de potentiel jusqu'à la consigne est bien plus progressive sans VC. De plus, il est possible de remarquer qu'en présence de VC, le potentiel d'insertion après la marche coïncide avec le potentiel d'insertion mesuré lors du tout premier cycle. Et enfin, les profils électrochimiques lors de la charge sont, contrairement à la décharge, bien superposables avec et sans VC. Ce saut de potentiel, situé entre 100 et 20 mV environ, observé en présence de VC, n'est pas la manifestation d'une réaction électrochimique induite par ce dernier, puisque le rendement faradique mesuré est bien trop élevé ( $\approx 99,5\%$ ) pour que cette marche puisse correspondre à la réduction irréversible d'un composé de l'électrolyte et que la réduction du VC se produit principalement vers 1,2 V<sup>[21]</sup>. L'origine de cette marche sera discutée plus tard dans ce chapitre.

Lors des cycles suivants, le profil électrochimique reste quasiment inchangé en présence de VC (Figure 2.12a), avec toujours la présence de cette marche en fin de décharge, alors qu'il évolue rapidement sans VC, avec l'apparition d'une chute de capacité prononcée (Figure 2.12b).

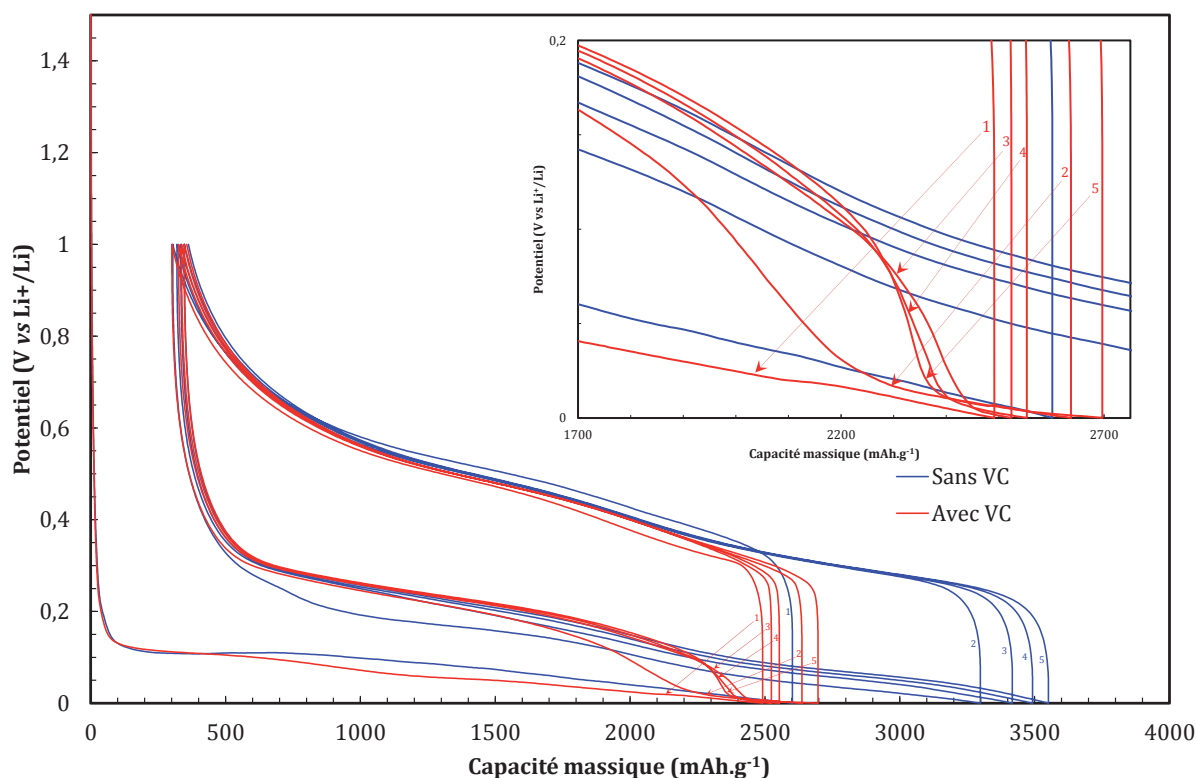


Figure 2.11 : Profils électrochimiques des 5 premiers cycles d'une couche mince de silicium de 500 nm, à C/4, entre 0 et 1 V, dans un électrolyte avec (en rouge) et sans (en bleu) VC.

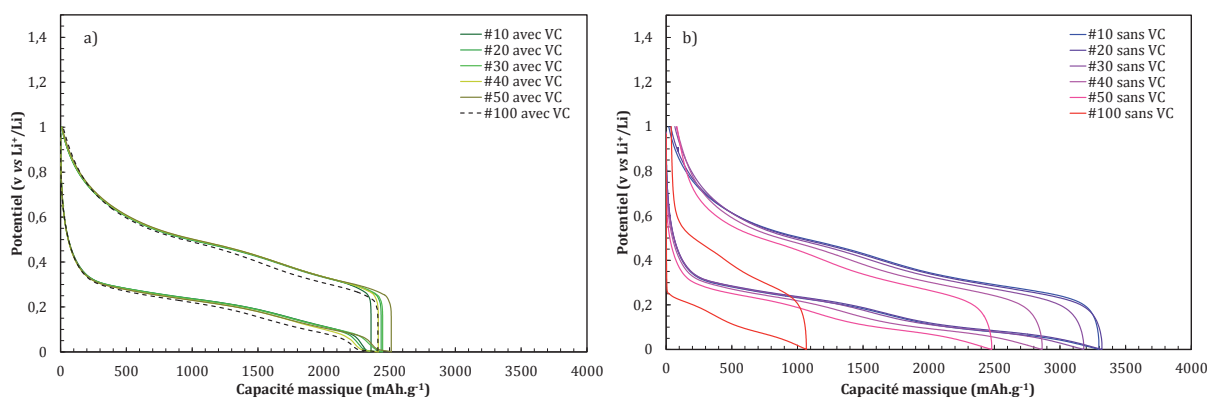


Figure 2.12 : Comparaison de l'évolution des profils électrochimiques d'une couche mince de silicium de 500 nm, à C/4, entre 0 et 1 V, dans un électrolyte a) avec et b) sans VC. Dans un souci de comparaison, chaque cycle débute à une capacité nulle.

### 2.3.3.3 Caractérisations de surface

Les clichés MEB et les mesures AFM présentés dans cette partie ont été réalisés à partir d'électrodes cyclées en pile-bouton, puis arrêtées après  $n$  cycles en charge ou en décharge. Ces piles-boutons ont été démontées en boîte à gants, sous atmosphère d'argon (taux d'eau et d'oxygène inférieurs à 1 ppm), pour éviter toute réaction et dégradation parasites à la surface de l'électrode (qui se trouve alors à un potentiel très réducteur). Les électrodes ont été rincées dans 4 bains successifs de DMC anhydre, afin de les débarrasser de tout résidu de sel de lithium, avant la caractérisation. Les mesures AFM et XPS ont été réalisées en collaboration avec Lucile MARTIN, Dominique FOIX et Hervé MARTINEZ de l'IPREM (Pau).



La Figure 2.13 montre que, du fait de sa faible épaisseur, la morphologie initiale du dépôt est conforme à celle de la surface du substrat, composée de motifs pyramidaux. Les mesures AFM, réalisées avant et après dépôt, indiquent bien que le  $R_q$  et la SAD (environ 28 %) sont similaires. La rugosité, légèrement inférieure après dépôt (723 nm au lieu de 816 nm pour le substrat seul), signifie que le dépôt a partiellement comblé les vallées.

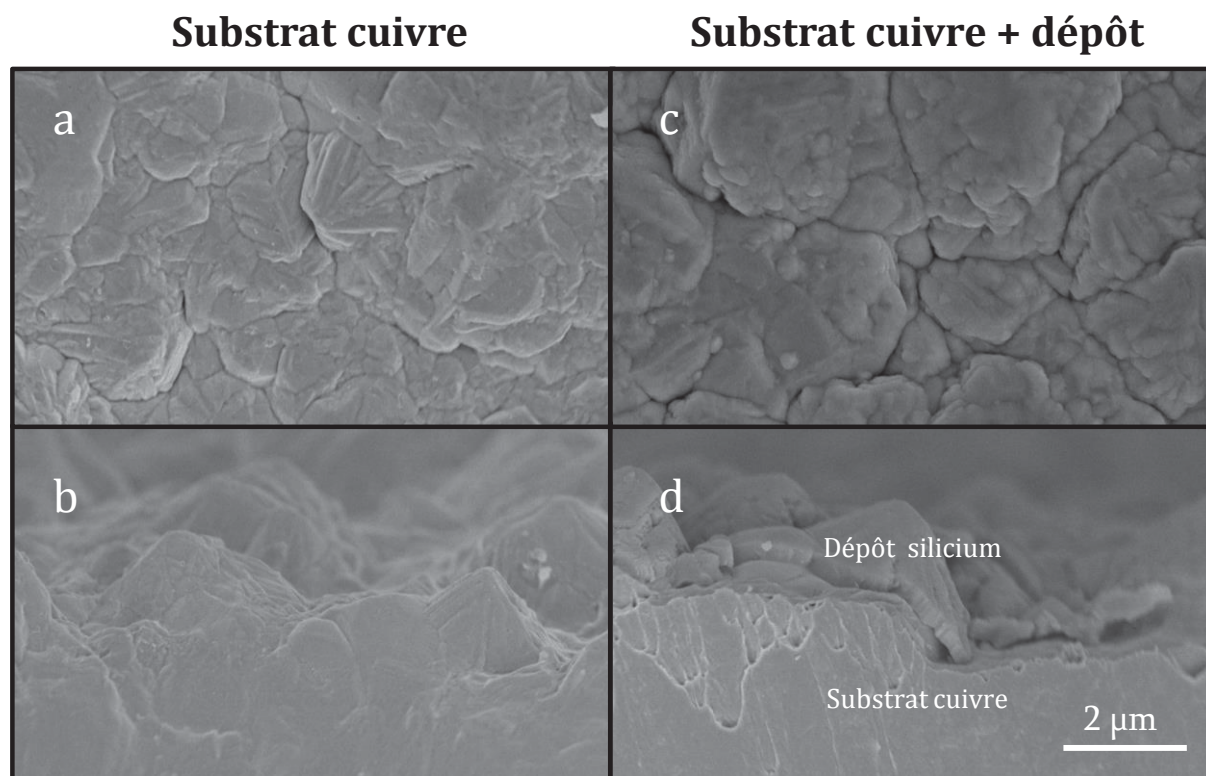


Figure 2.13 : Clichés MEB du substrat de cuivre utilisé (a et b) et de l'électrode après dépôt (c et d), en surface (a et c) et en section (b et d).

En fin de première décharge (1D), la couche mince gonfle et ce, quelle que soit la composition de l'électrolyte (Figure 2.14). À ce moment, il n'y a aucune différence morphologique significative liée à la présence de VC. Lors de la charge suivante (1C), les dégâts causés par la contraction de la couche sont bien visibles, bien que légèrement moins marqués en présence de VC. De plus, la présence d'un revêtement filmogène à la surface de l'électrode peut être observée lors du cyclage avec VC. La suite du cyclage conduit à la formation d'îlots de silicium lithié, incluant une proportion de SEI, qui gonflent et se contractent tout en restant ancrés au collecteur de courant. Ainsi, à la fin de la 30<sup>ème</sup> décharge (30D), l'électrode semble plus dilatée, avec la présence plus marquée de fissures et une rugosité plus importante qu'à la fin de la première décharge. Les fissures résiduelles sont alors plus visibles lors d'un cyclage sans VC. À la fin de la 30<sup>ème</sup> charge (30C), les îlots de  $\text{Li}_x\text{Si}$  sont clairement visibles et laissent apparaître le substrat au travers de larges fissures. Mais, encore une fois, aucune différence nette n'est apportée par la présence de VC dans l'électrolyte après 30 cycles complets. Néanmoins, la caractérisation par analyse AFM, de par son caractère quantitatif, permet de détecter une différence entre les deux systèmes. Celle-ci montre en effet une augmentation de la rugosité et de la surface développée bien plus marquée en l'absence de VC (Figure 2.15). La rugosité de



l'électrode varie de 23 % avec VC à 57 % sans VC par rapport à la rugosité initiale du dépôt, et la SAD de 886 nm avec VC à 1132 nm sans VC.

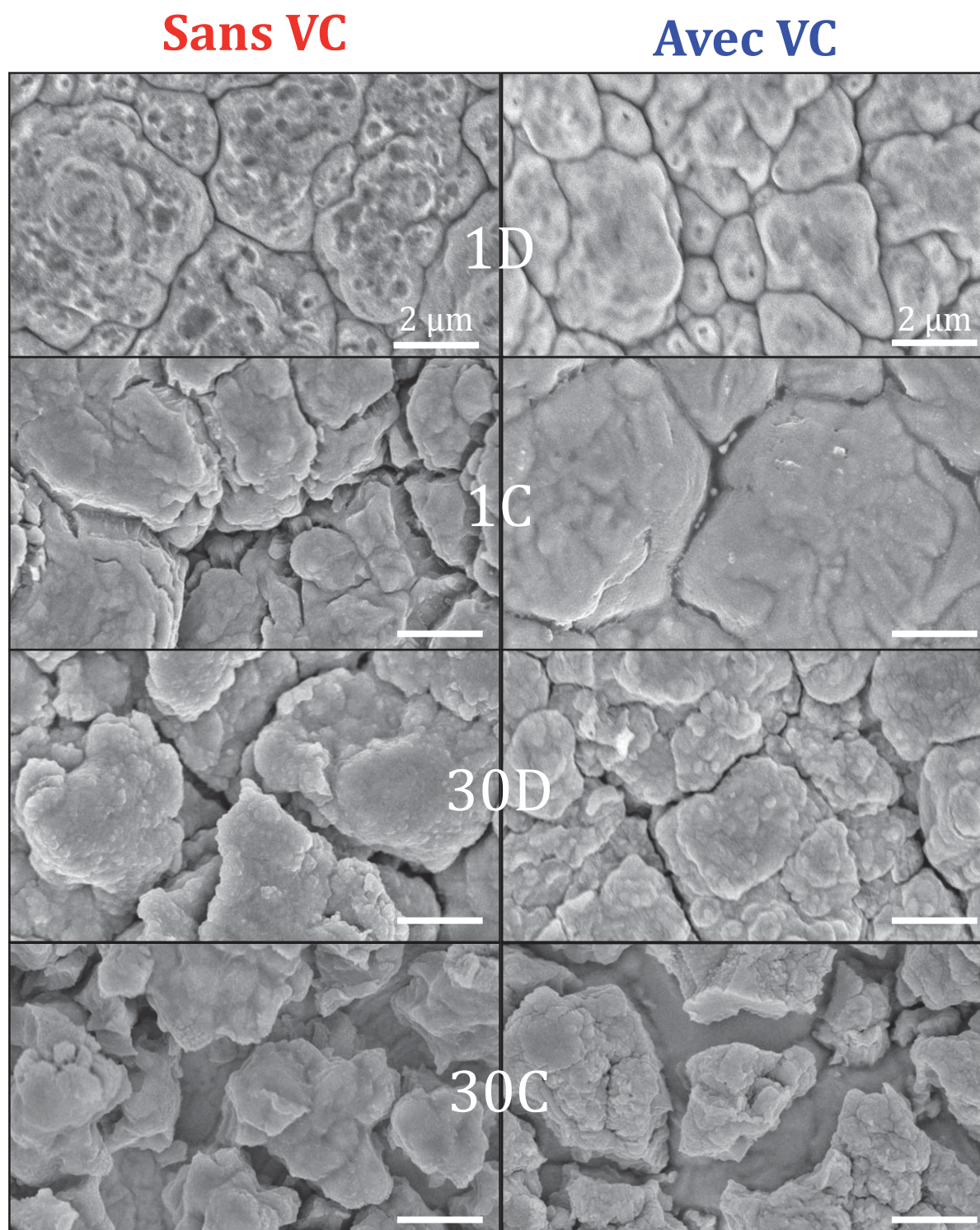


Figure 2.14 : Clichés MEB illustrant l'évolution morphologique de couches minces de silicium de 500 nm, cyclées entre 0 et 1 V en électrolyte liquide avec 2 % VC ou sans VC.

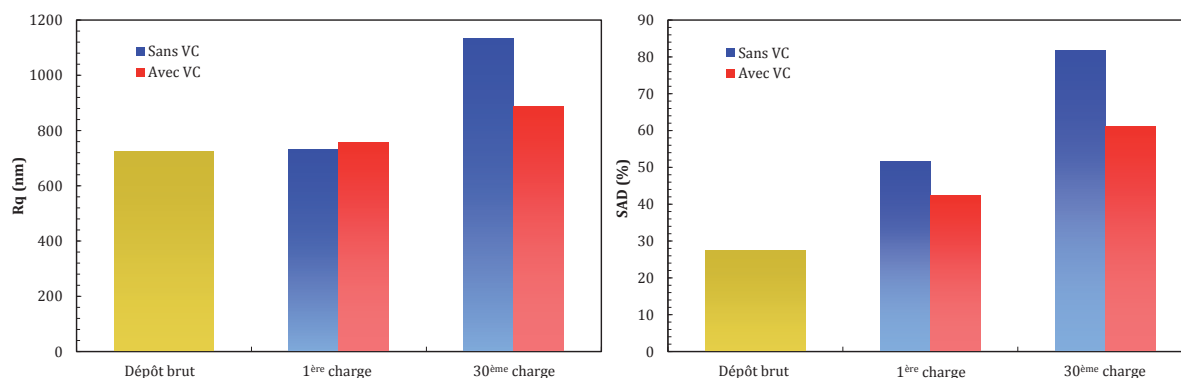


Figure 2.15 : Évolution de la rugosité ( $R_q$ ) et de la surface développée ( $SAD$ ) au cours du cyclage d'une électrode de silicium de 500 nm, en électrolyte liquide.

L'influence du VC sur la composition chimique de la SEI formée à la surface du silicium a été étudiée par spectroscopie XPS<sup>[22]</sup>. La Figure 2.16 présente les résultats obtenus pour une électrode de 500 nm, ayant fait un cycle complet, avec ou sans VC. Le spectre XPS du pic de cœur C 1s peut être désommé en considérant 4 composantes. Il apparaît que, avec ou sans VC, le pic C1 (traduisant la présence de liaisons C-C et C-H) est présent. Ce pic correspond au carbone de contamination qui est systématiquement observé. En revanche, la présence de VC conduit à une augmentation significative des pics C2 et C4, traduisant la formation de nouveaux composés comprenant des environnements C-O et  $CO_3$ . Le VC n'a pas d'influence significative sur le pic C3 correspondant à la présence d'oxalate.

Il apparaît donc que, en présence ou non de VC, la SEI formée est chimiquement stable (détectée en fin de décharge et de charge) et constituée de composés organiques, de carbonates de lithium, d'oxalates de lithium ainsi que de traces de LiF. L'augmentation significative des pics C2 et C4 induite par la présence de VC serait compatible avec la présence supposée de poly-VC, déjà suspectée dans la SEI formée sur les électrodes de graphite en présence de VC<sup>[20]</sup>.

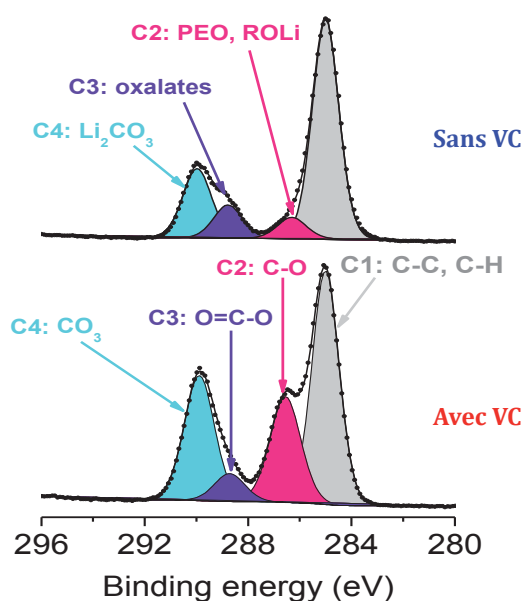


Figure 2.16 : Pics de cœur C 1s d'une électrode de silicium après un cycle.



En ce qui concerne le pic de cœur du silicium, aucun signal n'est détecté en fin de première décharge ou de première charge, indiquant que la SEI formée possède une épaisseur de supérieure à 5 nm. Après 30 cycles, le silicium a pu être observé uniquement en fin de charge, sans VC. Il est cependant impossible d'affirmer si ce silicium est totalement mis à nu du fait de la formation de nouvelles fissures, ou si l'épaisseur de la SEI est, par endroit, inférieure à 5 nm. Il est cependant intéressant de constater qu'en présence de VC aucune trace de silicium n'est détectée en fin de charge (à 1 V), indiquant que la SEI formée est suffisamment couvrante, malgré l'ouverture récente de fissures. Ceci peut facilement se comprendre puisque que le VC possède un potentiel de réduction d'environ 1,4 V. Cela signifie donc qu'en présence de VC, une partie de la SEI reformée en fin de charge n'est que le fruit de la réduction du VC. La phase  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  mise en évidence dans de récents travaux<sup>[5]</sup> et résultant de la réaction du lithium et de  $\text{SiO}_x$  n'a pas été observée. Ce point est également à corrélérer au fait que, dans l'étude mentionnée, une quantité de silicium bien plus importante est détectée. Ceci provient des conditions d'analyse, et plus précisément de l'énergie du faisceau utilisé (et donc de la profondeur sondée).

Après 500 cycles, la surface de l'électrode est totalement modifiée. Il convient de préciser que l'observation de ces électrodes a laissé apparaître deux états de surface distincts : une zone rugueuse fortement endommagée, et une zone plus plane, quelle que soit la composition de l'électrolyte (Figure 2.17). La distribution de ces zones à la surface de l'électrode correspond clairement aux empreintes laissées par les fibres de polypropylène constituant le séparateur Viledon®.

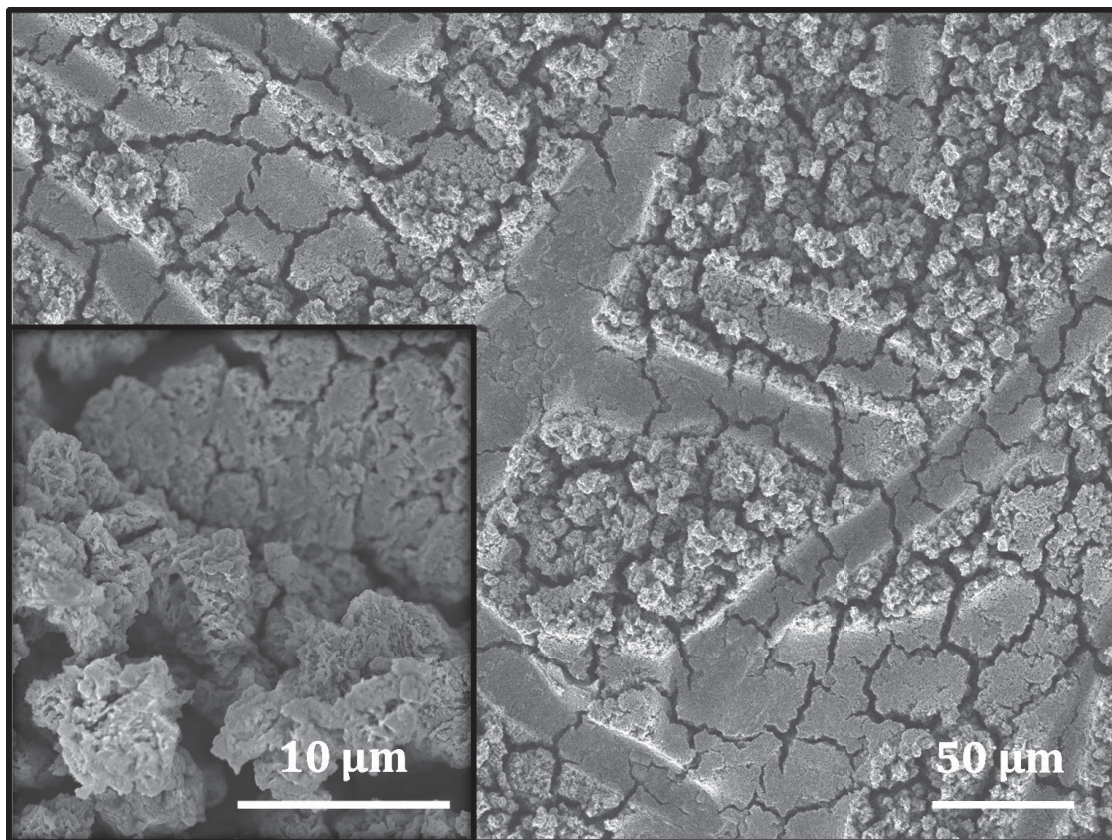


Figure 2.17 : Clichés MEB d'une électrode de silicium de 500 nm, après 500 cycles, laissant apparaître deux zones distinctes.

Les cycles répétés de décharge/charge ont induit une nanostructuration de l'électrode qui présente dès lors une morphologie de type rose des sables dans les zones libres (non comprimées). Encore une fois, la différence apportée par l'utilisation du VC n'est pas évidente à la vue de ces clichés (Figure 2.18).

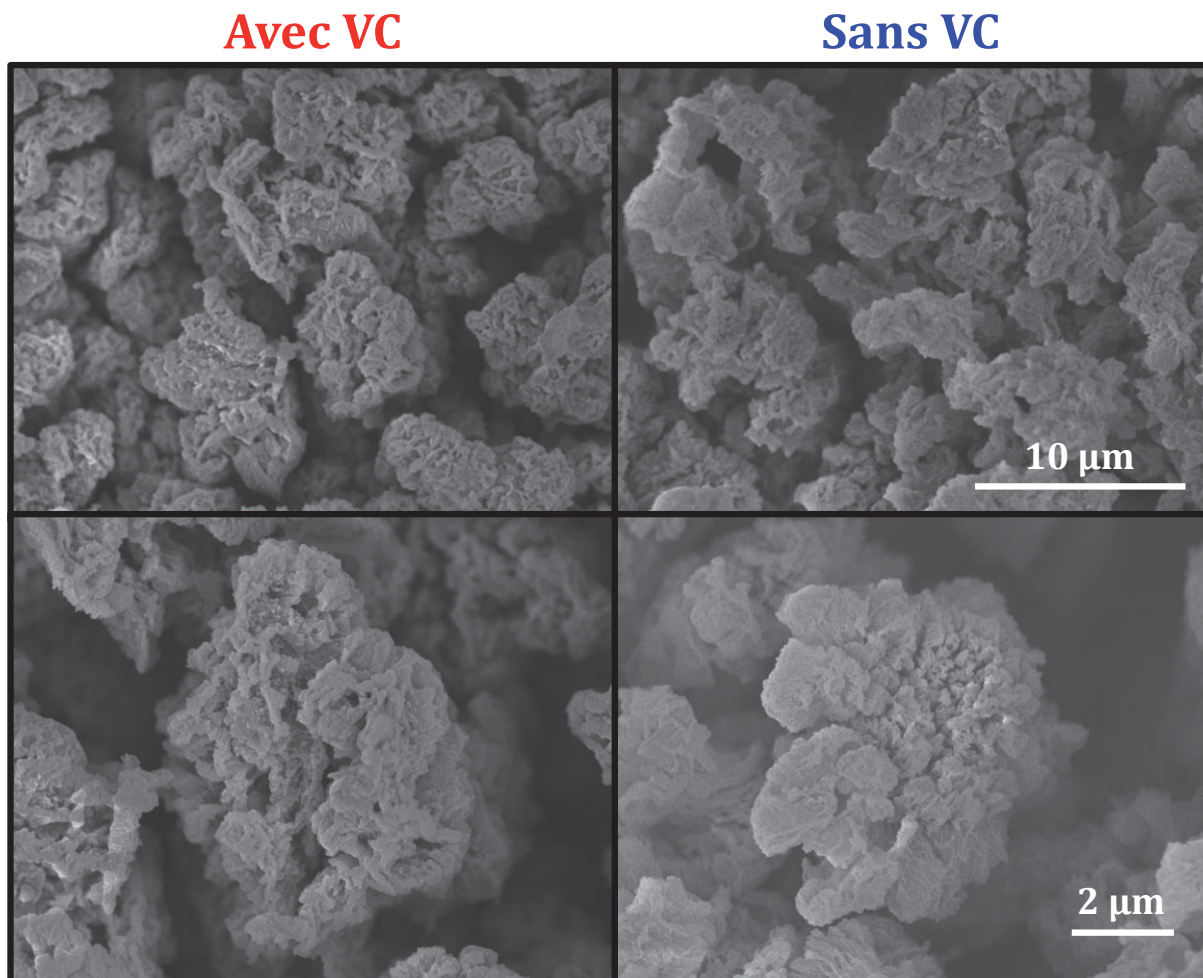


Figure 2.18 : Clichés MEB d'une électrode de silicium de 500 nm, en fin de 500<sup>ème</sup> charge.

#### 2.3.3.4 Discussion sur l'évolution de l'interface électrode / électrolyte liquide

##### **Premier cycle avec et sans VC**

Lors du premier cycle, le VC ne semble pas avoir d'influence évidente sur le comportement électrochimique d'une couche mince de silicium. La capacité irréversible générée lors de ce premier cycle<sup>11</sup>, principalement attribuée à la formation d'une SEI résultant de la réduction du sel et des solvants de l'électrolyte à la surface de l'électrode de silicium, est identique dans les deux cas (avec et sans VC).

<sup>11</sup> Il convient de préciser que la capacité irréversible mesurée dans cette étude (12 %) n'est pas généralisable à l'ensemble des systèmes utilisant une couche mince de silicium. Cette valeur aurait très bien pu être réduite en imposant une charge jusqu'à 3 V par exemple. De plus, la capacité irréversible initiale dépend de l'épaisseur de la couche mince, mais également du régime de courant.



En fin de première charge, la localisation des fissures semble être imposée par la topographie du substrat, et se concentre plus particulièrement dans les « vallées » dessinées par les motifs pyramidaux présents en surface du substrat. En effet, l'insertion du lithium, et le gonflement de l'électrode qui s'ensuit, conduisent à la transformation du film mince de silicium initialement relativement homogène en épaisseur, en un film mince de  $\text{Li}_x\text{Si}$  localement plus épais dans le fond des « vallées ».

### **Cycles suivants (<20)**

Lors de la désinsertion suivante de lithium, la contraction de la couche mince n'est pas homogène et favorise alors l'initiation de fissures à des endroits bien précis (Figure 2.19). Malgré tout, Li et al.<sup>[23]</sup> ont montré que le cyclage électrochimique d'une couche mince de silicium induit la formation de fissures (et donc d'îlots), même sur substrat plan. Dans ce cas précis, une couche mince de 500 nm d'épaisseur forme de multiples fissures rectilignes plus ou moins étendues sur une distance relativement longue, créant ainsi une sorte de réseau de fissures (Figure 2.20). Dans notre cas, les fissures, formées lors de l'extraction du lithium, sont probablement causées, à la fois, par la présence de contraintes de cisaillement induites par le gradient de concentration du lithium au travers du film inhérent à la faible diffusion du lithium dans le silicium, et par l'inhomogénéité de l'épaisseur de la couche de  $\text{Li}_x\text{Si}$ . Quoi qu'il en soit, quelle que soit l'origine de cette fissuration, les bonnes performances électrochimiques à cet avancement du cyclage démontrent que les îlots de silicium ainsi formés (plus ou moins lithiés selon l'état de charge) restent ancrés sur le substrat et « respirent » autour d'un point d'équilibre. Ce comportement a récemment fait l'objet d'une modélisation illustrant ce phénomène<sup>[24]</sup> où l'élasticité des matériaux permet de préserver l'intégrité de l'interface (Figure 2.21).

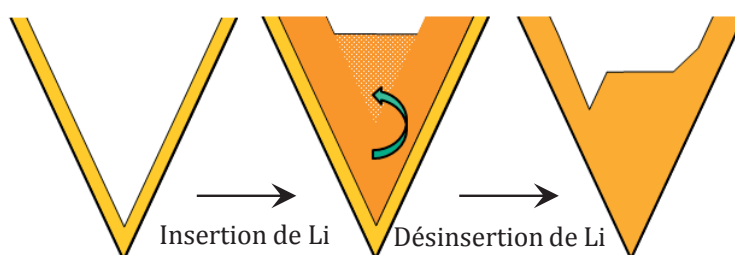


Figure 2.19 : Schéma illustrant la fissuration préférentielle engendrée par les irrégularités du substrat.

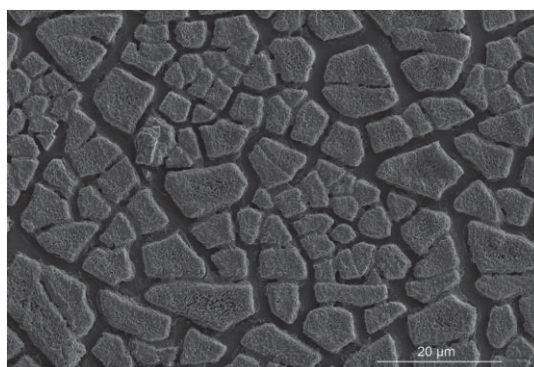


Figure 2.20 : Cliché MEB d'une couche mince de silicium de 500 nm sur un substrat plan, après 10 cycles<sup>[23]</sup>.

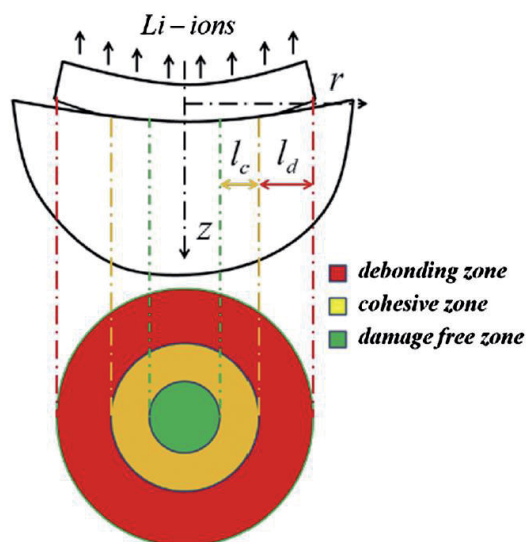


Figure 2.21 : Illustration des dommages subis par l'interface électrode / collecteur de courant lors de la délithiation du silicium<sup>[24]</sup>.

En l'absence de VC, la capacité de l'électrode tend à augmenter sur les 20 premiers cycles. En comparant les quantités de lithium insérées et désinsérées au cours des cycles, on remarque que la quantité de lithium insérée ( $Q_{d,n+1}$ ) augmente par rapport à la teneur en lithium désinséré au cours du cycle précédent ( $Q_{c,n}$ ), et que la quantité de lithium désinsérée est, aux pertes irréversibles près, égale à la quantité insérée précédente. Parallèlement, la polarisation à mi-charge tend à diminuer (Figure 2.22). Ces observations sont en accord avec l'augmentation de la surface électroactive de l'électrode induite par la formation de nouvelles fissures au cours de chaque charge (délithiation). Les clichés MEB au 30<sup>ème</sup> cycle montrent clairement l'évolution de ces fissures, qui sont autant de nouveaux accès pour l'électrolyte liquide. Ainsi, l'augmentation de cette surface électroactive et la diminution des chemins de diffusion du lithium conduisent conjointement à une lithiation plus avancée, et donne ainsi accès à du silicium n'ayant pas (ou peu) travaillé lors des cycles précédents. La quantité limitée de lithium inséré lors de la première décharge apparaît donc comme la conséquence d'une polarisation initiale plus importante due à des chemins de diffusion initialement plus longs (épaisseur de l'électrode), et d'une surface électroactive moindre impliquant donc une densité de courant à l'interface plus importante.

### **Au-delà de 20 cycles (sans VC)**

Lors des cycles suivants (>20), la chute de capacité devient très rapide. Néanmoins, la représentation normalisée des profils électrochimiques montre que l'allure de la courbe reste inchangée, au moins jusqu'au 50<sup>ème</sup> cycle (Figure 2.23). Les plateaux d'insertion à 300 mV et 80 mV sont toujours clairement visibles et leurs capacités relatives restent inchangées. Par conséquent, il s'avère donc que la perte de capacité rapide est à attribuer essentiellement à la perte de matière active, plutôt qu'à l'irréversibilité de la réaction d'insertion elle-même. Parallèlement à cette baisse de capacité, la polarisation commence à augmenter progressivement (Figure 2.22). La hausse de polarisation (entre la charge et la décharge)

mesurée à mi-charge est principalement associée à une baisse plus importante du potentiel de décharge (à mi-charge) que celui de charge (à mi-charge). Ces deux potentiels diminuent simultanément (visible sur le 100<sup>ème</sup> cycle de la Figure 2.23) provient du fait que la matière active restante travaille sur une gamme de plus en plus étendue de composition en lithium, en particulier vers les compositions les plus riches en lithium, ce qui est favorisé par la fissuration permanente de l'électrode. Au-delà du 150<sup>ème</sup> cycle, le potentiel de charge à mi-charge se stabilise puis augmente, induisant une augmentation de la polarisation à mi-charge (courbe bleue). Ceci résulte logiquement de l'augmentation de la densité de courant au niveau des zones encore actives de l'électrode (la quantité de matière active diminue alors que le courant reste constant).

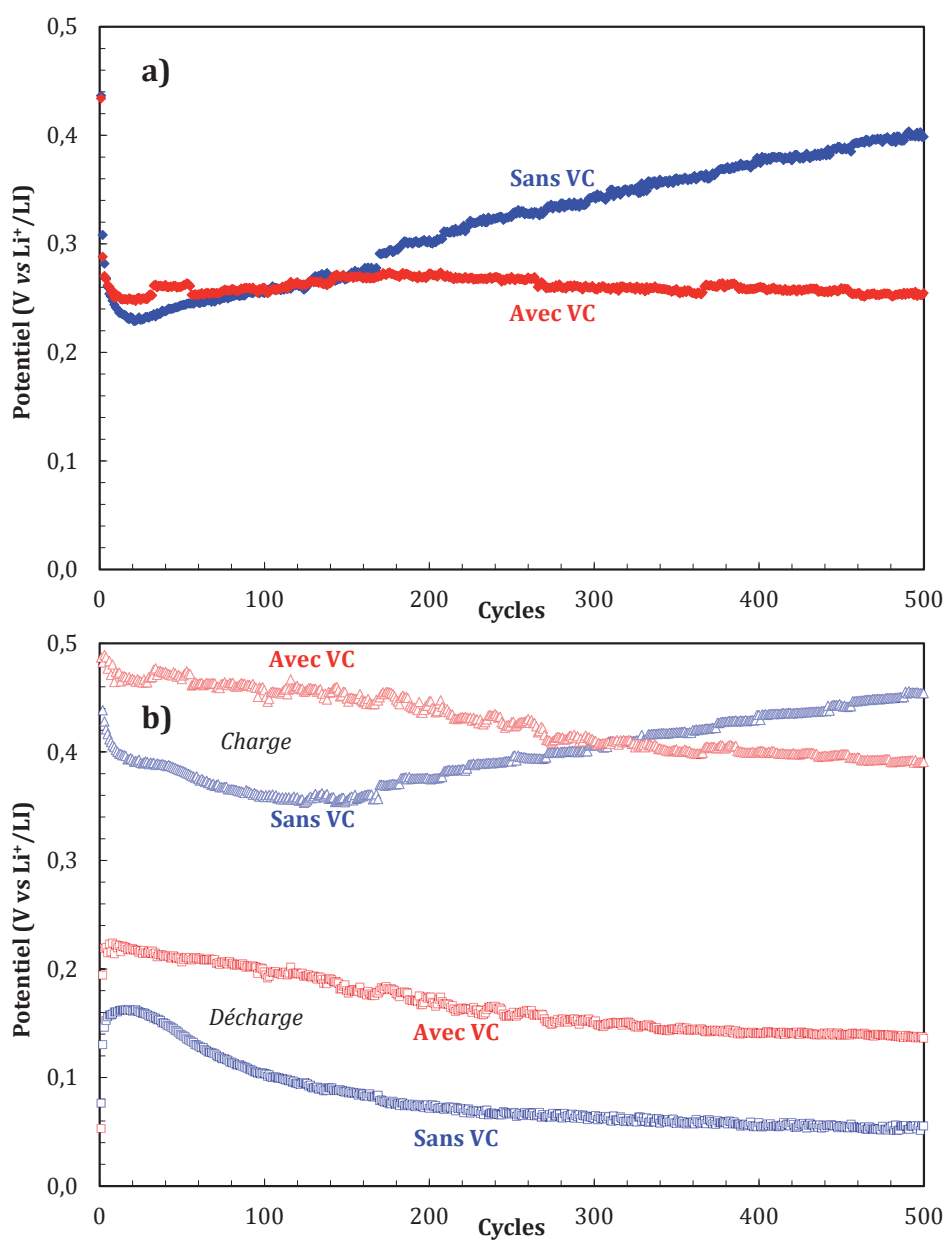


Figure 2.22 : Évolution de la polarisation à mi-charge (a), et valeurs des potentiels à mi-charge en charge et en décharge (b), dans un électrolyte avec et sans VC. La polarisation à mi-charge correspond à la différence entre le potentiel de charge à mi-charge et du potentiel de décharge à mi-charge.



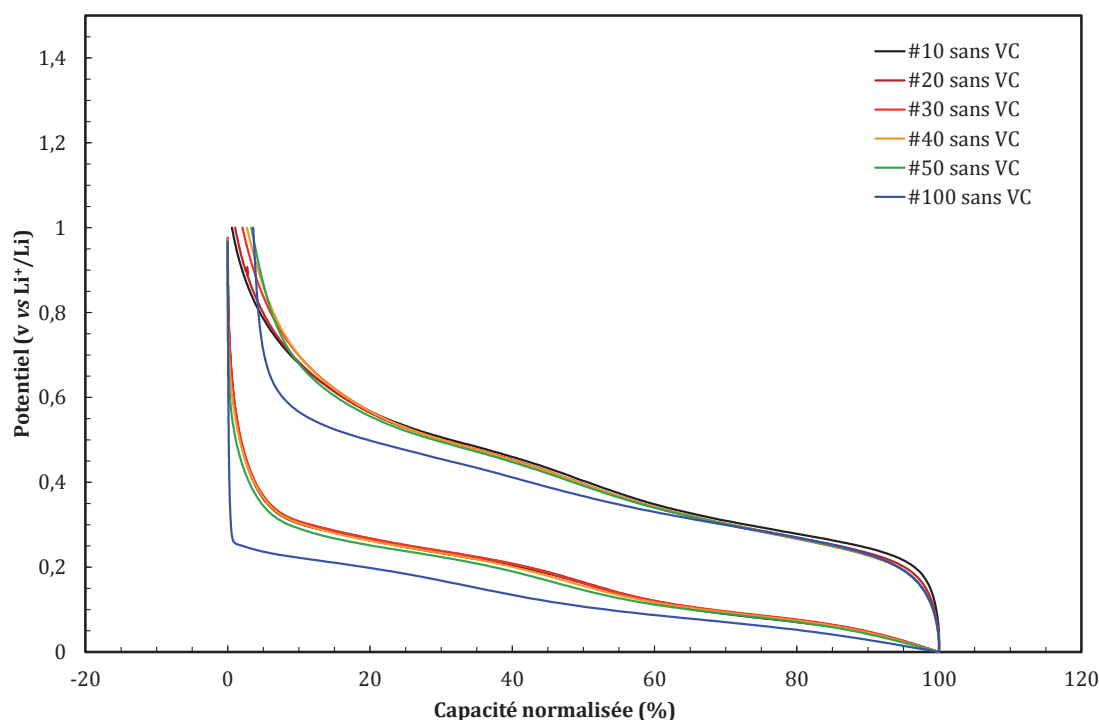


Figure 2.23 : Profils de tension normalisés d'une couche mince de silicium de 500 nm, à C/4, entre 0 et 1 V, dans un électrolyte sans VC.

Cette perte de capacité, attribuée à la perte de matière active, peut également provenir d'une augmentation de la résistance (ionique et électronique) de l'électrode et de la SEI. Dans le cas où cette dernière contribution interviendrait de manière prépondérante vis-à-vis de la chute de capacité, il devrait être possible de récupérer la capacité perdue en appliquant un courant plus faible, ou en maintenant le potentiel de fin d'insertion sur une durée prolongée. Ainsi, cela permet de s'affranchir d'éventuelles limitations de conduction (ionique et électronique) en forçant le système à se rapprocher d'un état d'équilibre. Un floating (étape potentiostatique) a donc été appliqué en fin d'insertion à 5 mV (dans le but d'éviter un éventuel dépôt de lithium qui aurait pour conséquence de fausser la mesure), pendant 8 h, à une électrode de silicium cyclée sans VC, après la chute importante de capacité (Figure 2.24).

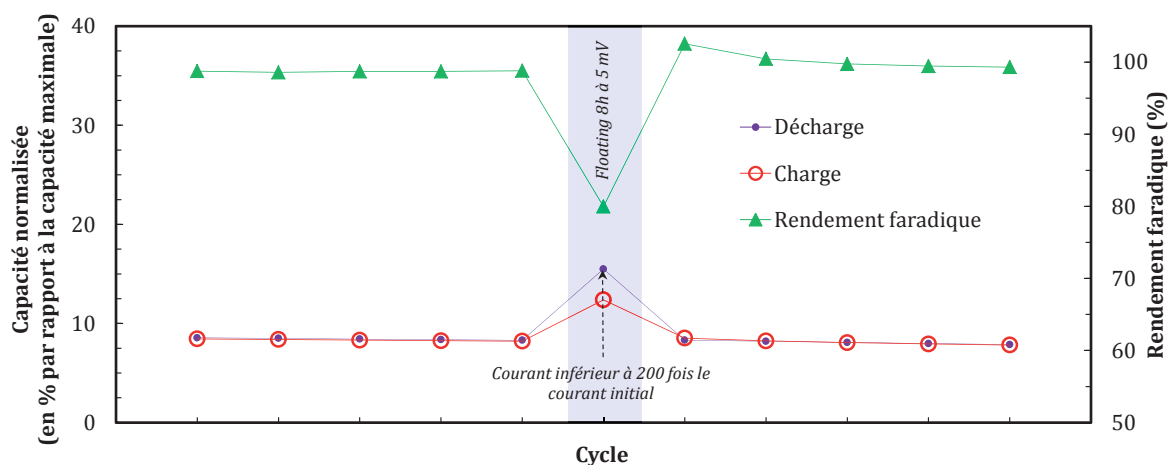


Figure 2.24 : Capacité normalisée d'une électrode de silicium de 500 nm après avoir subi une forte chute de capacité, cyclée dans un électrolyte sans VC.

Le surplus de capacité récupéré à l'issue de ce floating est très faible et est simplement dû au fait que le silicium toujours connecté a eu la possibilité de travailler sur une plus large gamme de capacité (temps de diffusion du  $\text{Li}^+$  allongé, polarisation minimisée). Ceci indique donc que la chute de capacité est, en grande majorité, due à une isolation électronique de la matière active.

### **Au-delà de 20 cycles (avec VC)**

En présence de VC, la capacité de l'électrode se stabilise au contraire très rapidement (autour du 15<sup>ème</sup> cycle), pour décroître ensuite très lentement au cours des cycles suivants. En effet, après 500 cycles, la capacité réversible mesurée équivaut encore à 84 % de la capacité réversible maximale. La capacité stabilisée obtenue en présence de VC est alors nettement inférieure à la capacité maximale obtenue sans VC (~2200 vs 3300 mAh.g<sup>-1</sup>, respectivement), celle-ci étant elle-même inférieure à la capacité théorique (3579 mAh.g<sup>-1</sup>). Malgré ces différences notables de comportement électrochimique, il est surprenant d'observer(en premier lieu) une telle similitude entre les systèmes avec et sans VC, s'agissant de l'évolution morphologique des électrodes ou de la composition chimique de la SEI.

Une analyse approfondie des résultats électrochimiques corrélés à l'évolution morphologique permet néanmoins de proposer quelques explications. Comme précédemment indiqué, la capacité limitée observée en présence de VC est une conséquence de la brusque augmentation de la polarisation en fin d'insertion. Cette augmentation de la polarisation a également pu être quantifiée par spectroscopie d'impédance (Figure 2.25). Ainsi, le saut de potentiel entre 150 et 5 mV est corrélé à une forte augmentation de la résistance. La polarisation associée à cette augmentation de résistance est de l'ordre de 60 mV, ce qui est en accord avec les valeurs mesurées sur les courbes. Cette chute de potentiel est suivie par une stabilisation à une valeur de potentiel plus faible identique, à celle enregistrée lors de la première décharge (Figure 2.11). De plus, les clichés MEB de l'électrode au 30<sup>ème</sup> cycle (Figure 2.14), à l'état lithié et délithié, montrent qu'une fois formés, les îlots de silicium sont capables de gonfler et de se contracter autour d'un point d'ancrage, au cours du cyclage. Dès que le silicium n'est plus complètement lithié, l'électrolyte a largement accès aux flancs de ces îlots, autorisant l'échange ionique avec l'électrode par ces surfaces supplémentaires. En fin de lithiation, l'expansion volumique tend à combler ces fissures, réduisant ainsi la surface active. La Figure 2.26 résume cette évolution morphologique. La chute brutale de potentiel observée en fin de décharge correspond donc, très probablement, à la fermeture de ces fissures<sup>12</sup>, ce qui a pour conséquence de forcer l'insertion uniquement à la surface initiale (initiale) de l'électrode. Une fois les « vides » latéraux comblés, la conformation géométrique du film de silicium est proche de celle qu'il avait à l'état initial en fin de première décharge, dans laquelle le lithium ne diffuse que par la surface externe de l'électrode, expliquant alors la superposition des courbes en fin de décharge.

<sup>12</sup> L'augmentation de l'impédance associée au demi-cercle peut, en théorie, provenir de multiples phénomènes : l'augmentation de la résistance de transfert de charge à l'électrode de lithium et de silicium, l'augmentation de la résistivité de la SEI, et de la diminution de la surface active. En pratique, la faible variation de capacité entre les deux mesures rend peu probable une modification si soudaine de la résistance de transfert de charge des électrodes, et les faibles potentiels auxquels intervient ce phénomène laissent supposer que la SEI n'évolue plus significativement.

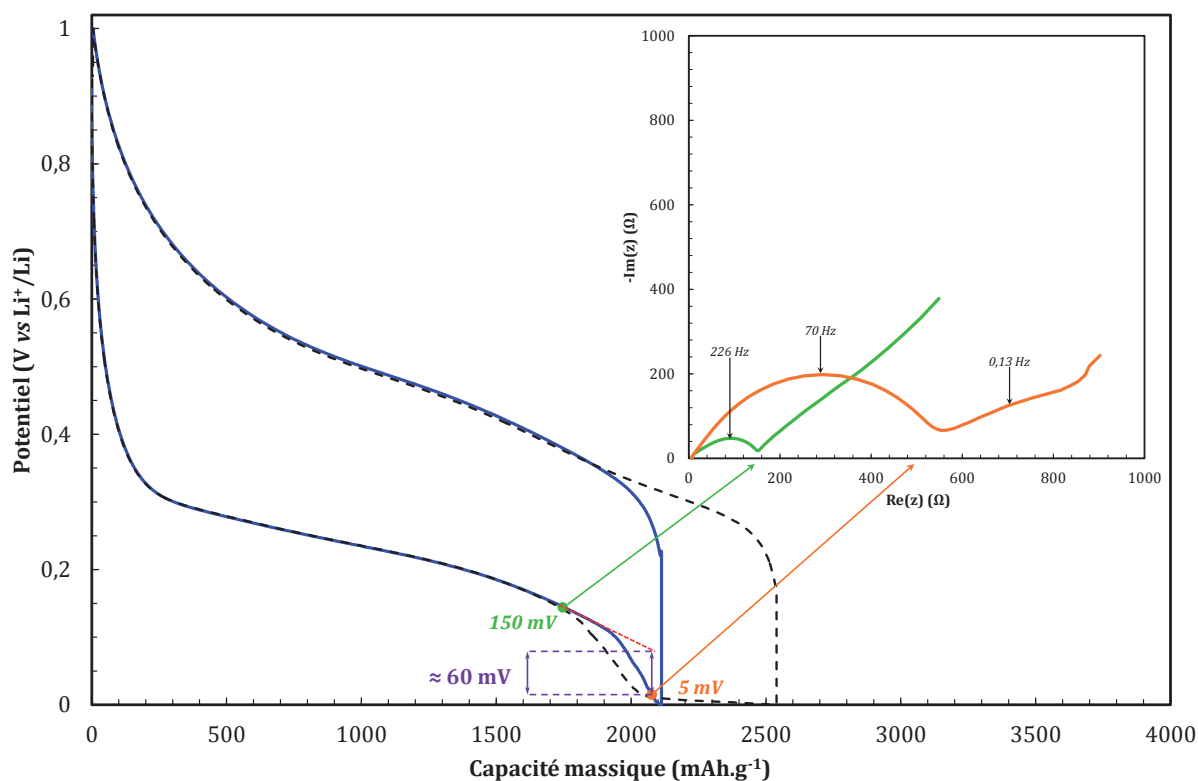


Figure 2.25 : Profils électrochimiques et spectres d'impédance issus d'une seule électrode de silicium, dans les conditions décrites à la Figure 2.10, avec VC. Les spectres d'impédance ont été réalisés avant et après le saut de potentiel. Ces deux courbes illustrent qu'à l'issue de ce saut, l'électrode peut atteindre directement la consigne de potentiel et repartir en charge, ou bien continuer à insérer une quantité significative de lithium.

Pour une condition donnée, ce saut tend à évoluer au cours du cyclage, comme il a déjà été possible de le remarquer sur la Figure 2.11. Ceci traduit vraisemblablement une évolution de la morphologie de la surface initiale et des îlots de matière active. La Figure 2.25 illustre une conséquence de ce phénomène. En effet, l'amplitude du saut de potentiel en dessous de 150 mV et sa proximité avec la borne basse de cyclage (et l'absence de floating) induisent une variation aléatoire de la capacité insérée : le saut peut être direct jusqu'à la borne basse de potentiel ou bien se stabiliser à quelques mV et continuer à insérer une quantité non négligeable de lithium. Ceci induit un « bruit » dans la mesure de capacité, comme il est possible de l'observer sur la Figure 2.10. Ce phénomène peut être aisément lissé en diminuant le régime de courant, ou par l'application d'un floating en fin d'insertion.

D'un point de vue pratique, ce saut en potentiel évolue selon plusieurs paramètres. Tout d'abord, sa hauteur dépend logiquement de la valeur de courant appliquée, en étant moins marqué pour de faibles courants. Par ailleurs, il a été remarqué que sa position dépend également du courant, les forts courants ayant tendance à le déclencher plus tôt lors de la décharge. De plus, des mesures d'impédance réalisées sur un cycle complet montrent que l'impédance n'évolue pas de manière symétrique en insertion et en désinsertion (Figure 2.27). En insertion, l'augmentation de la résistance liée à la fermeture des fissures est très rapide, alors que l'ouverture lors de l'extraction semble plus progressive. Ce comportement peut éventuellement s'expliquer par le fait que les îlots croissent de manière préférentielle autour de la surface initiale, fermant ainsi plus rapidement l'accès à l'électrolyte (Figure 2.27d).

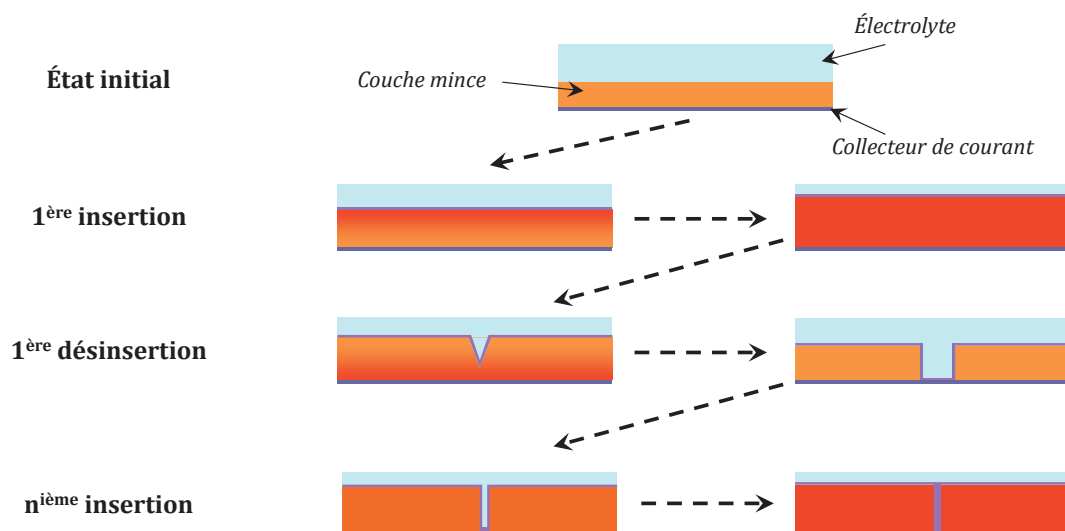


Figure 2.26 : Schémas simplifiés illustrant l'évolution morphologique des couches minces de silicium au cours du cyclage électrochimique, mettant ainsi en évidence l'évolution de la surface active.

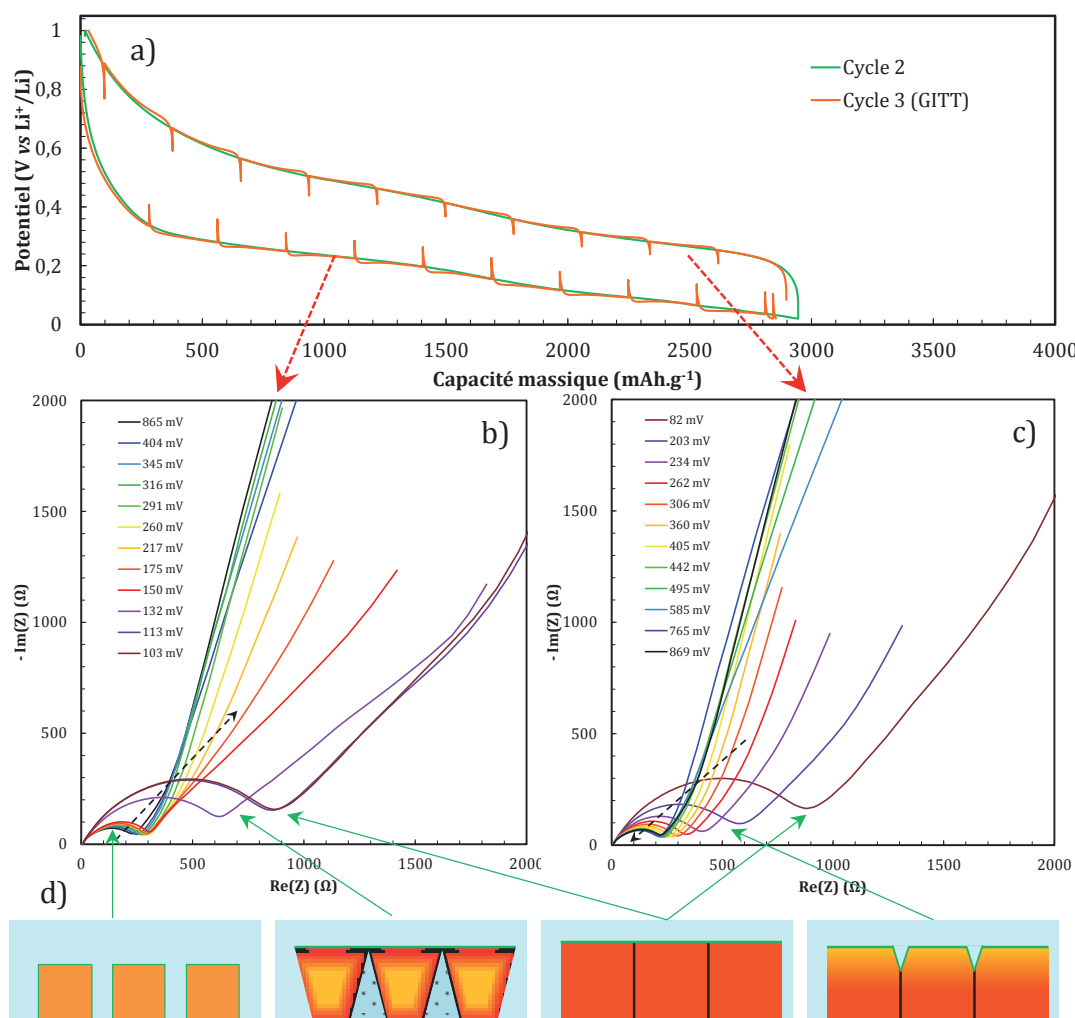


Figure 2.27 : a) Profils électrochimiques du 2<sup>ème</sup> (cyclage galvanostatique) et 3<sup>ème</sup> cycle (GITT) d'une électrode de silicium de 100 nm cyclée à C/8 dans un électrolyte avec VC. b) Évolution du spectre d'impédance lors de l'insertion de lithium durant le 3<sup>ème</sup> cycle. c) Évolution du spectre d'impédance lors de l'extraction de lithium durant le 3<sup>ème</sup> cycle. d) Illustration de la croissance préférentielle des îlots de silicium. Les surfaces vertes représentent les surfaces actives, alors que les zones noires représentent les zones isolées du reste de l'électrolyte.

D'autres informations peuvent être également extraites des mesures d'impédance. Nous constatons une évolution quasi-homothétique des diagrammes d'impédance, ce qui globalement traduit une évolution de la surface active. Cependant, dans ce cas la fréquence caractéristique du demi-cercle évolue lors de l'insertion-désinsertion alors que théoriquement cette dernière aurait dû être invariante<sup>13</sup> (Figure 2.28). Il n'est donc pas possible d'attribuer ce phénomène uniquement à une évolution géométrique de la surface active. Parallèlement nous observons l'apparition d'une contribution à basse fréquence pour les électrodes de 500 nm (notamment sur la figure 2.25), qui intervient entre le domaine fréquentiel de transfert de charge et celui de la diffusion semi-infinie dans le solide (Warburg). Cette contribution est vraisemblablement attribuable à la diffusion du lithium dans l'électrolyte piégé dans des zones confinées de l'électrode (fissures, porosités, etc.)<sup>[25]</sup>. La diffusion du lithium étant moins aisée dans ces zones, elle affecte la concentration en lithium au voisinage de la matière active et doit influencer sur le transfert de charge. C'est sans doute ce qui explique la légère évolution de la fréquence observée sur la figure 2.28.

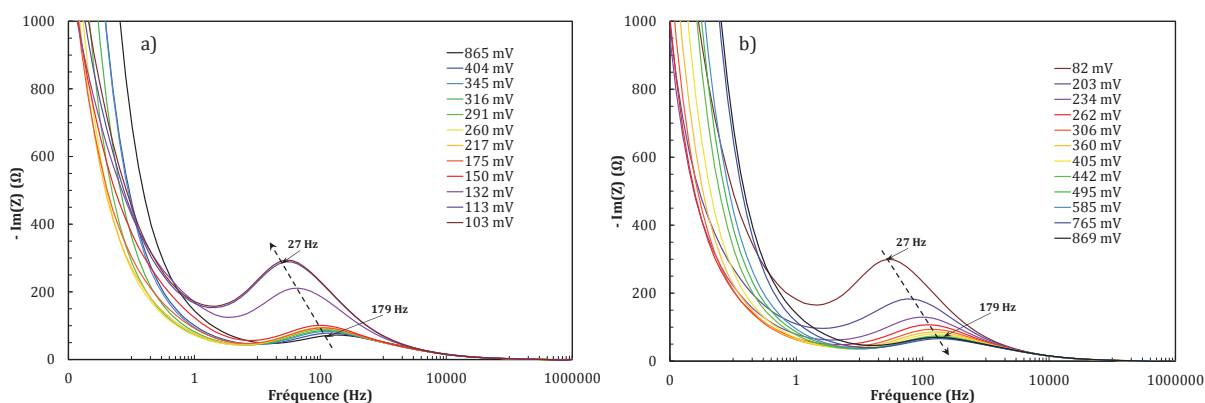


Figure 2.28 : Évolution de la composante imaginaire en fonction de la fréquence des spectres d'impédance en insertion (a) et en extraction (b) (associés aux Figure 2.27 b et c).

Cette augmentation d'impédance lors de l'insertion, attribuée à l'évolution morphologique, n'a pas été mesurée dans une configuration tout solide (Figure 2.29).

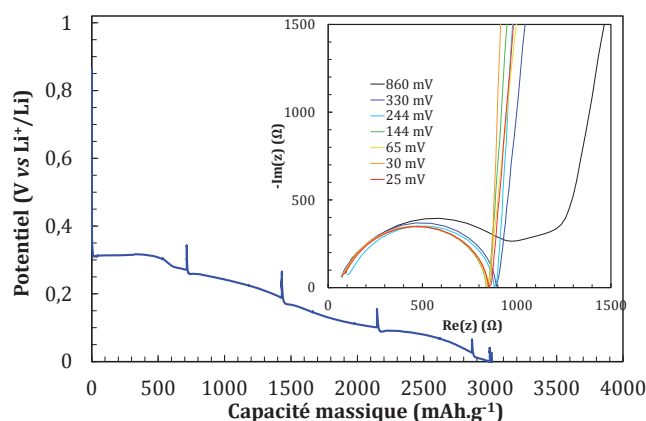


Figure 2.29 : Profil électrochimique lors de la première lithiation en GITT, à un régime de C/50, d'une couche mince de silicium de 75 nm dans une configuration Si/LiPON/Li et spectres d'impédance associés.

<sup>13</sup> En considérant que la capacité C est proportionnelle à la surface S et que la résistance R est inversement proportionnelle à S, le produit RC ne doit pas dépendre de S.

Dans ce cas, le silicium conserve une configuration plane et la surface active est constante. Ces résultats montrent également que l'impédance associée au silicium n'évolue quasiment pas aux hautes fréquences lors de la lithiation, la contribution la plus visible provenant de l'électrolyte solide.

Au-delà de 50 cycles, la légère baisse de capacité s'accompagne d'une modification du profil électrochimique (Figure 2.30). Jusqu'à 100 cycles, le saut de potentiel se fait de moins en moins abrupt au fur et à mesure de l'évolution morphologique de l'électrode. Ce saut de potentiel s'estompe totalement entre 100 et 200 cycles. À ce stade, l'interface électrode / électrolyte liquide est vraisemblablement trop perturbée pour permettre une fermeture nette des fissures. Après 100 cycles, la longueur des deux étapes d'insertion est raccourcie et le profil se décale vers les bas potentiels. La diminution des potentiels de décharge et de charge à mi-charge (Figure 2.22b) illustre cette baisse. Cependant, la constance de la polarisation à mi-charge (Figure 2.22a) indique que cette modification n'est pas due à une augmentation de la résistivité de l'électrode. La représentation normalisée des profils électrochimiques (Figure 2.30b) montre clairement cette diminution de longueur des plateaux d'insertion, ainsi qu'un décalage du profil vers les bas potentiels (aussi bien en décharge qu'en charge). Ainsi de manière similaire à ce qui a pu être observé plus précocement en l'absence de VC, ceci caractérise une diminution progressive de la quantité de matière active et parallèlement la possibilité pour la matière active de travailler sur une gamme plus étendue de composition (notamment de former des alliages plus riches en lithium) du fait de l'ouverture permanente de fissures.

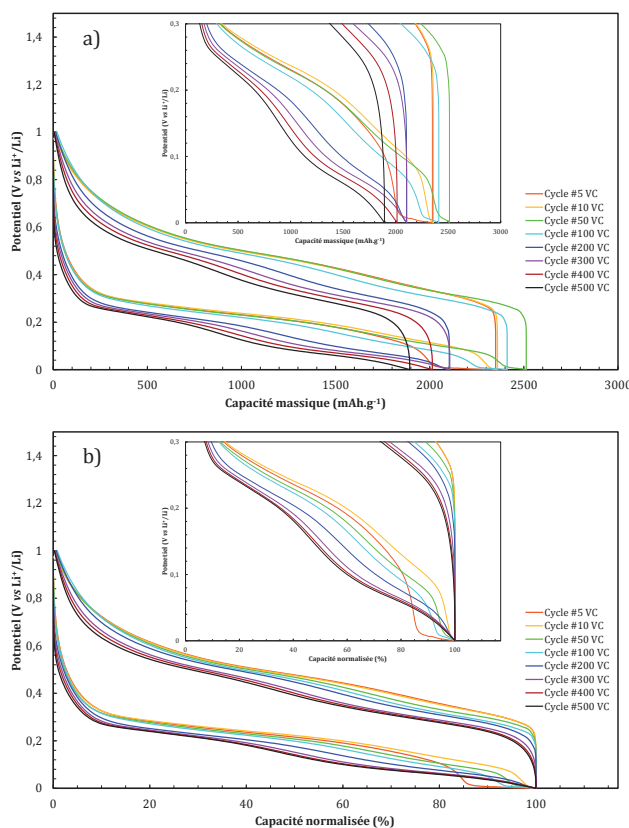


Figure 2.30 : Profils de tension d'une couche mince de silicium de 500 nm, cyclée à C/4, entre 0 et 1 V, dans un électrolyte avec 2% de VC. a) Capacité absolue b) Capacité normalisée

La Figure 2.31 compare les profils de tension obtenus avec et sans VC au moment où ces deux systèmes présentent une capacité équivalente (autour du 50<sup>ème</sup> cycle).

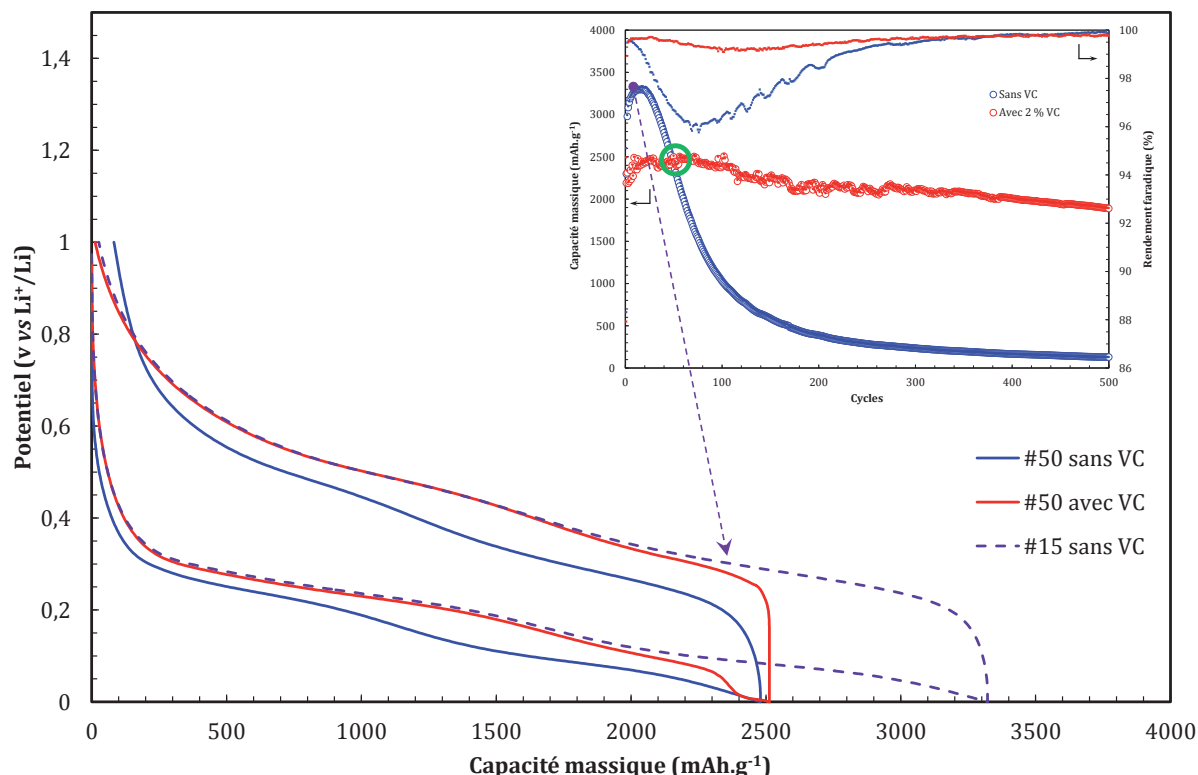


Figure 2.31 : Comparaison des profils électrochimiques obtenus avec et sans VC pour une capacité équivalente.

Au 50<sup>ème</sup> cycle, les profils de tension (avec et sans VC) sont clairement différents. Sans VC, le profil est décalé vers les bas potentiels, avec les deux étapes principales d'insertion et de désinsertion clairement visibles. Avec VC, le profil est globalement positionné plus haut en potentiel mais la capacité est limitée à cause du saut brutal de potentiel en fin d'insertion. Cependant, le profil du 15<sup>ème</sup> cycle obtenu sans VC (correspondant à la capacité maximale atteinte par le système sans VC) se superpose parfaitement avec une grande partie du 50<sup>ème</sup> cycle obtenu avec VC. **Ceci indique que, dans le cas du système sans VC, la matière active travaille sur une large gamme de capacité mais que sa quantité diminue, alors que dans le cas du système avec VC, la totalité du silicium initial est toujours actif, mais travaille sur un domaine de composition plus restreint.**

L'observation par MEB de coupes FIB d'électrodes ayant subi 500 cycles (Figure 2.32) permet de mieux comprendre les mécanismes d'action du VC. Alors qu'il n'y a pas de différence évidente entre les observations de surface des électrodes cyclées 500 cycles avec et sans VC (Figure 2.18), la microstructure interne apparaît différente sous plusieurs aspects. Le premier aspect marquant concerne l'épaisseur de ces couches qui atteint plus de 10  $\mu\text{m}$  pour les zones non compressées. Pour rappel, l'étude a été réalisée sur des films de silicium de 500 nm, et ces clichés ont été réalisés à l'état délithié. Sans VC, l'électrode présente une morphologie de type « chou-fleur », avec une très grande porosité, ainsi qu'une perte de contact avec le collecteur de



courant (Figure 2.32a). Avec VC, l'électrode présente une porosité moins importante et laisse deviner les larges fissures issues des toutes (ou de la toute) premières charges (Figure 2.32b). La zone de contact entre la matière active et le collecteur est ici visiblement réduite, mais cela ne semble pas avoir de conséquence néfaste à ce stade sur le bon comportement électrochimique de l'électrode. Une faible surface de contact semble ici suffisante pour assurer la connexion électronique de la majorité de la matière active. L'observation en coupe des zones compressées par le séparateur Viledon® fait apparaître des îlots clairement définis, peu endommagés (Figure 2.32c) et plus denses. L'épaisseur du film laisse cependant peu de doute quant à la présence de nanoporosités représentant une fraction importante du volume du film. Le contact avec le collecteur de courant semble dans ce cas être assuré sur une plus grande surface. La réponse électrochimique de l'électrode étant globale, il n'a pas été possible de déterminer les contributions respectives des surfaces compressées, ou non, et donc de déterminer le meilleur comportement de l'une ou l'autre de ces zones.

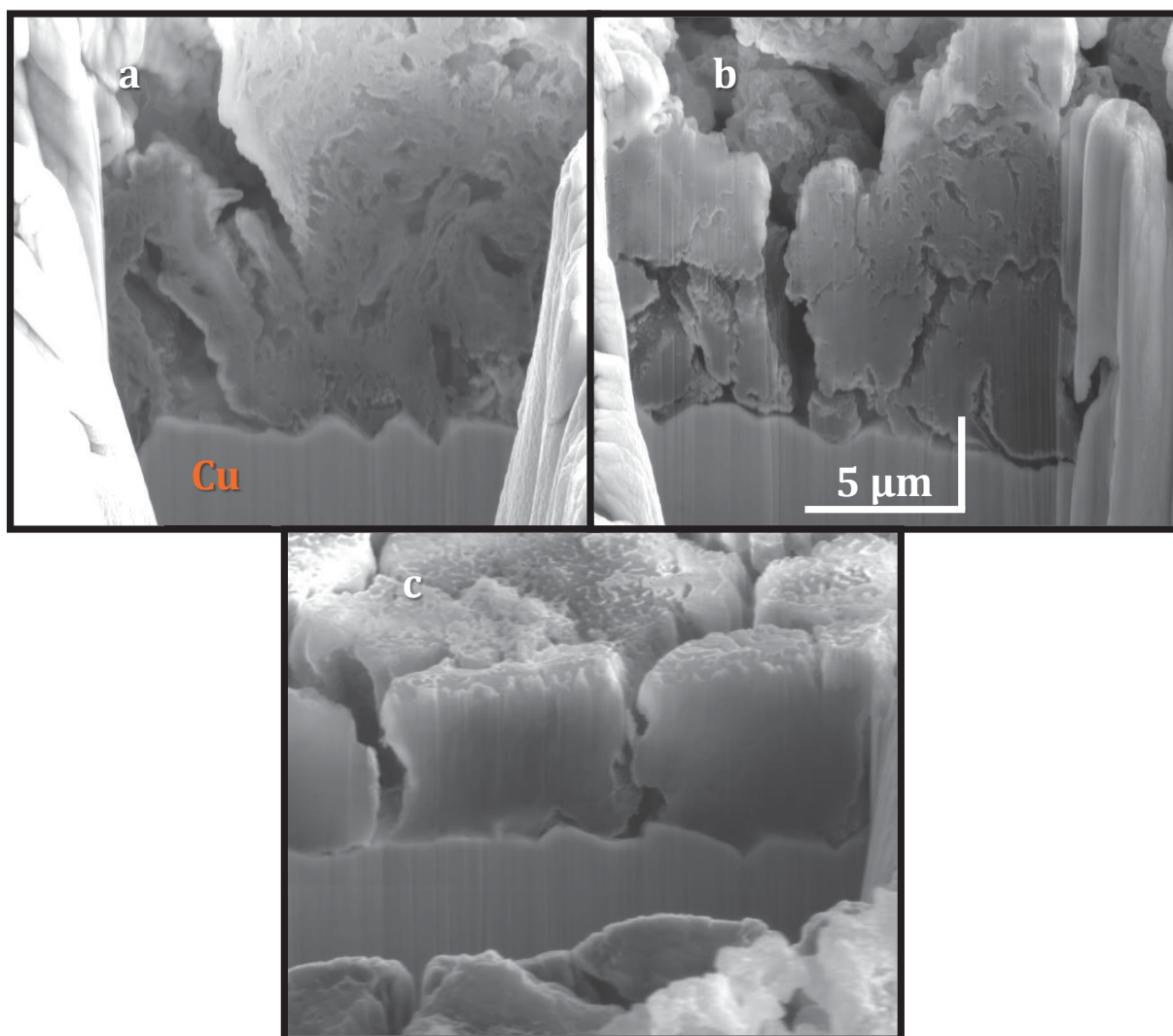


Figure 2.32 : Clichés MEB réalisés au niveau de coupes FIB d'une électrode de 500 nm de silicium, cyclée entre 0 et 1 V, à C/4, pendant 500 cycles, dans un électrolyte sans (a) et avec VC (b et c). Le cliché c correspond à l'observation d'une zone compressée. L'échelle verticale prend en compte le tilt horizontal de 54° selon lequel les clichés ont été réalisés.

À ce stade, l'effet du VC devient plus clair. En l'absence de VC, une quantité importante de produits de décomposition de l'électrolyte (SEI) se retrouve piégée dans la matière active au cours des cycles d'expansion/contraction, jusqu'à l'isoler électroniquement. Comme l'indiquent les mesures AFM (Figure 2.15), la morphologie des électrodes cyclées sans VC évolue rapidement, conduisant à une surface de contact avec l'électrolyte plus importante. La non-observation du saut de potentiel en fin d'insertion en absence de VC indique que la surface active augmente rapidement dès le second cycle. Ce comportement indique que la SEI formée en l'absence de VC reste perméable à l'électrolyte liquide, conduisant à une production continue et importante de produits de dégradation solides à la surface de l'électrode et au sein des fissures du film. Cette matière solide inerte incorporée dans le film, favorise vraisemblablement en retour une évolution morphologique plus rapide du film au cours des cycles d'expansion/contraction, qui induit elle-même une accumulation accrue de produits de la SEI sur les nouvelles surfaces mises en contact avec l'électrolyte, le tout dans une dynamique 'boule de neige'. Le caractère perméable de cette SEI peut provenir d'un caractère non-couvrant de la couche formée (dépôt discontinu), de sa forte porosité, ou de son incapacité à accommoder mécaniquement les variations volumiques de la matière active (déchirement).

À contrario, le VC permet de former une SEI plus passivante. Cette propriété provient probablement du fait que les produits de réduction du VC sont principalement constitués de longues chaînes carbonées<sup>[20, 22]</sup> leur assurant une meilleure cohésion mécanique. Le VC n'empêche visiblement pas la fissuration 'primaire' du film de silicium au premier cycle (qui n'est pas néfaste vis-à-vis de sa cyclabilité), mais permet de former une SEI qui accompagne plus facilement les variations volumiques tout en restant imperméable à l'électrolyte pour les fissures de petites dimensions (de l'ordre du nm). Le VC évite ainsi l'accumulation de la SEI au sein de la matière active, et prévient de fait son isolation électronique.

#### 2.3.3.5 *Modification de la formulation de l'électrolyte*

Bien que l'amélioration des performances, induite par l'ajout de ce type d'additif, soit importante, ces dernières restent largement en deçà des exigences industrielles. En effet, avec un rendement faradique de l'ordre de 99,5 %, les électrodes de silicium ne sont pas viables au sein d'un système complet (face à une électrode positive lithiée). Dans le but, entre autres, de vérifier l'effet bénéfique du VC dans un autre milieu, un électrolyte de composition plus simple a été utilisé : 1 M LiPF<sub>6</sub> dans EC/DMC (1/1 v/v).

Cependant, l'électrolyte binaire utilisé ne permet pas de retrouver la cyclabilité observée dans le cas de l'électrolyte ternaire dans les mêmes conditions (Figure 2.33). En effet, la capacité chute brutalement après environ 350 cycles dans le cas d'un électrolyte binaire avec 2 % de VC, alors que les capacités stabilisées obtenues lors des 350 premiers cycles sont comparables pour les deux compositions d'électrolyte. Cette chute de capacité s'accompagne d'une forte baisse du rendement faradique, ce qui semblerait indiquer que le VC a été consommé. La quantité de VC dans les deux électrolytes (binaire et ternaire) étant théoriquement sensiblement la même (les densités des deux mélanges sont très proches), il semblerait que le VC ait un rôle bénéfique vis-à-vis de la SEI formée en présence de VC. Des études théoriques ont montré que les mécanismes

et produits de dégradation du VC peuvent effectivement différer selon son environnement (EC<sup>[26]</sup> ou PC<sup>[27]</sup>). De plus, le rendement faradique n'indique pas une augmentation de la réactivité de l'électrolyte binaire par rapport à l'électrolyte ternaire. L'écart de capacité lors des 50 premiers cycles provient uniquement du saut en potentiel en fin d'insertion, moins marqué lors des cycles effectués dans l'électrolyte binaire.

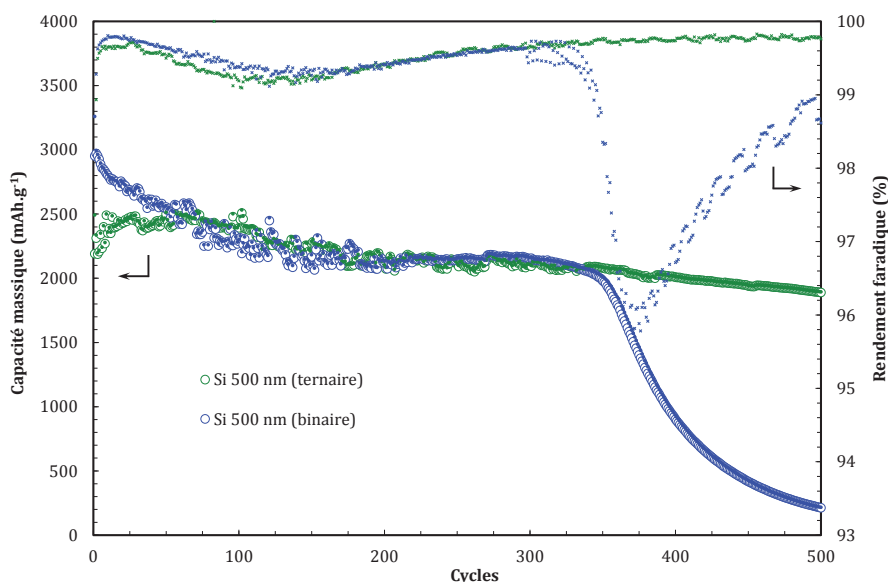


Figure 2.33 : Influence de la nature de l'électrolyte sur la cyclabilité du silicium en couche mince.

### 2.3.4. Influence de la teneur en VC sur le comportement électrochimique

La forte chute de rendement faradique associée à la baisse soudaine de capacité dans le cas d'un électrolyte binaire comportant 2 % de VC est tout à fait similaire au comportement observé plus précocement en l'absence de VC. Ce phénomène serait donc susceptible d'intervenir après disparition totale du VC dans l'électrolyte, du fait d'une consommation continue (en cyclage). Afin de vérifier cette hypothèse, le comportement électrochimique du silicium a été étudié dans cet électrolyte binaire, contenant différentes teneurs en VC.

#### 2.3.4.1 Caractérisations électrochimiques

Des électrodes de silicium de 500 nm d'épaisseur ont été caractérisées électrochimiquement dans un électrolyte binaire (1 M LiPF<sub>6</sub> dans EC/DMC (1/1 volumique)) comportant 0 %, 1 %, 2 % ou 5 % massique de VC. La Figure 2.34 présente l'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles lors d'une sollicitation galvanostatique entre 0 et 1 V, à un régime de C/4. Celle-ci confirme l'influence prépondérante de la teneur en VC sur la cyclabilité. En effet, la capacité chute brutalement après 20 cycles sans VC, 160 cycles (pour 1 % de VC) et 350 cycles (pour 2 % de VC). Cette chute de capacité s'accompagne d'une forte baisse du rendement faradique dont le minimum est atteint au point d'inflexion de la courbe. Ce comportement rappelle celui obtenu en l'absence de VC, bien que ce dernier semble légèrement moins brutal. Dans ce cas, la chute de capacité intervient très tôt lors du cyclage. La chute de capacité induite par l'isolation électronique de la matière active est en compétition avec la

fissuration de l'électrode, créant ainsi de nouveaux chemins de diffusion pour le lithium et facilitant la réaction électrochimique. Dans le cas des électrolytes avec VC, cette fissuration intervient également au cours des premiers cycles. Lorsque la réserve de VC est épuisée, le phénomène d'isolation électronique de la matière active devient prépondérant et la fissuration de l'électrode ne permet plus de compenser la chute de capacité. La forte chute de rendement faradique est liée à ce phénomène de dégradation. Avec 5 %, on assiste à la décroissance continue de la capacité mais sans chute brutale (même au-delà de 1000 cycles).

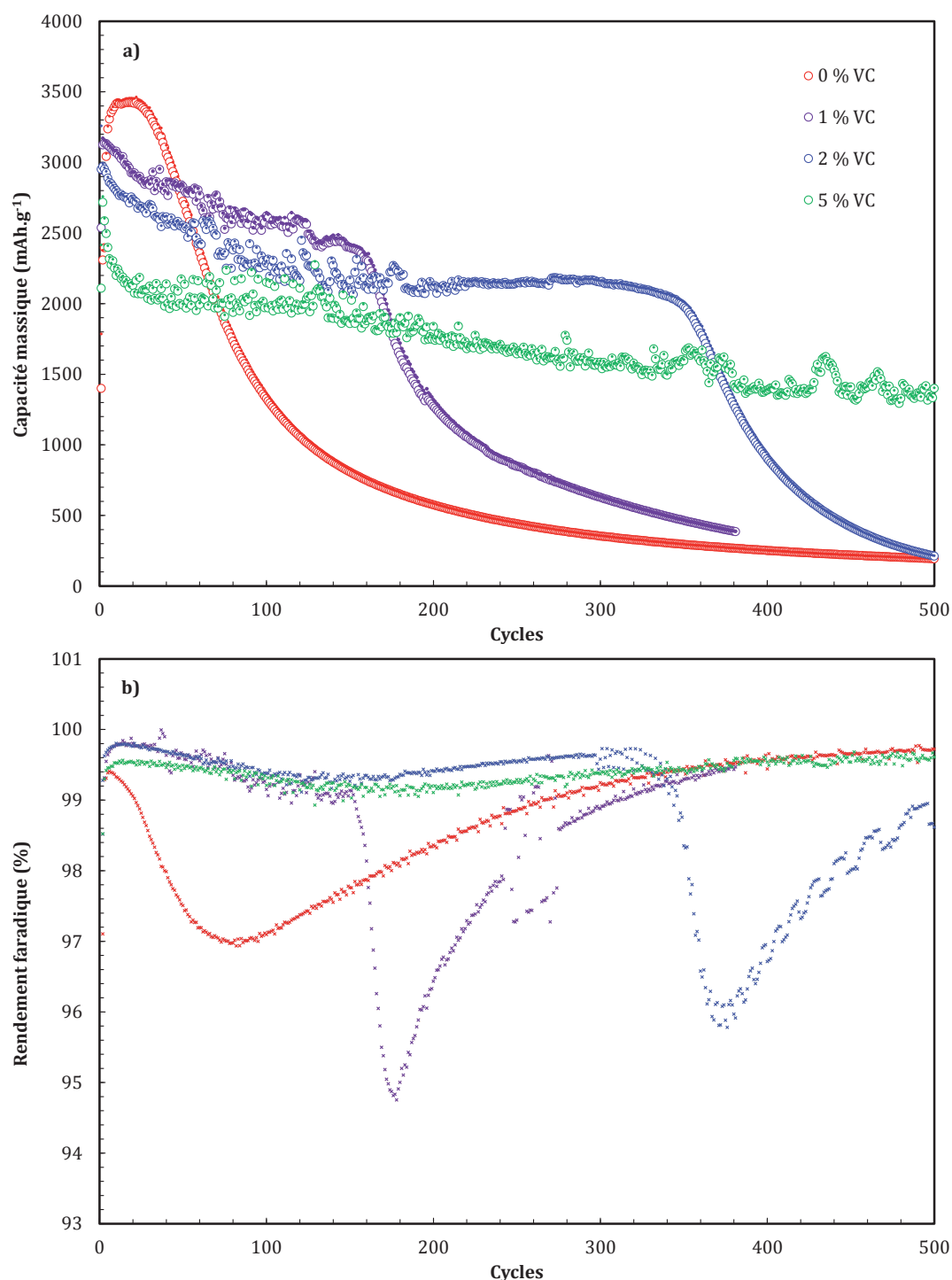


Figure 2.34 : Influence de la teneur en VC de l'électrolyte (binaire) sur la cyclabilité (a) et le rendement faradique (b) de couches minces de silicium de 500 nm, cyclées entre 0 et 1 V, à un régime de C/4.

### 2.3.4.2 Discussion sur l'effet de la teneur en VC

Le premier élément marquant est la différence de capacité observée selon la teneur en VC : plus sa concentration est élevée, plus la capacité mesurée est faible, alors que les pertes de capacité par cycle (avant l'épuisement de VC) sont proches pour les 3 compositions (1%, 2% et 5% de VC). La Figure 2.35 compare le profil électrochimique de ces 3 systèmes au 100<sup>ème</sup> cycle. Il est alors clair que cette différence de capacité mesurée provient exclusivement de l'ampleur du saut de potentiel en fin d'insertion. Plus la teneur en VC augmente, plus ce saut est marqué et précoce, ce qui limite la capacité insérée. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une forte concentration de VC forme une SEI plus dense ou plus épaisse, permettant une fermeture plus franche et/ou plus rapide des fissures. En dehors de cette zone, les 3 profils sont parfaitement superposables indiquant un fonctionnement similaire des « alliages » 'Li<sub>x</sub>Si' sur une même gamme de composition.

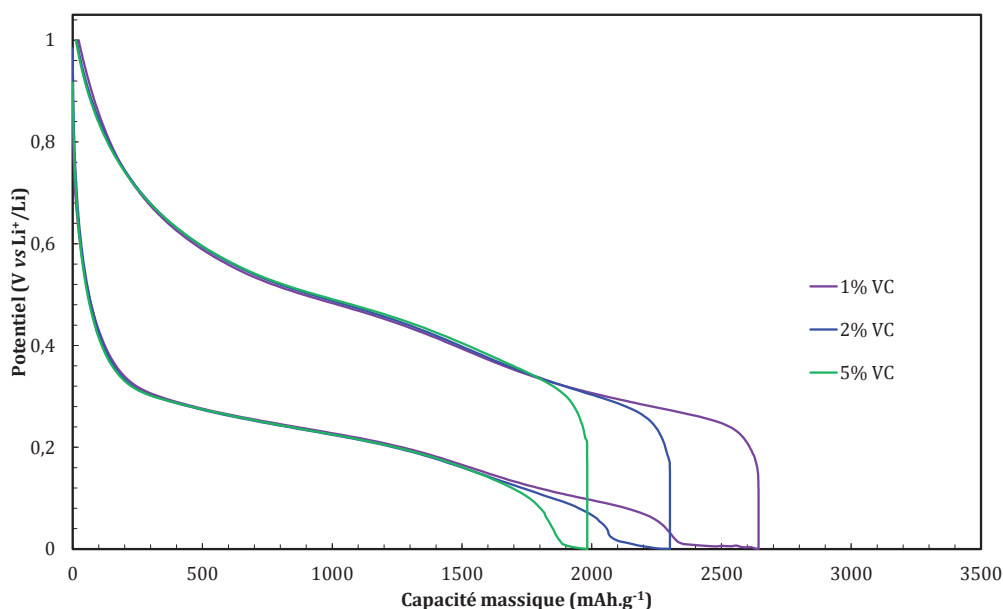


Figure 2.35 : Comparaison des profils de tension de couches minces de silicium de 500 nm cyclées entre 0 et 1 V, à un régime de C/4, au 100<sup>ème</sup> cycle, en fonction de la teneur en VC de l'électrolyte.

Avec une concentration de 1 % de VC (Figure 2.36a), le saut de potentiel en décharge (entre 100 et 10 mV) associé au comblement des fissures tend à devenir de plus en plus abrupt lors des 50 premiers cycles. Ce phénomène explique quasiment à lui seul la perte de capacité observée lors des 50 premiers cycles puisque, au-dessus de 100 mV, le profil du 50<sup>ème</sup> cycle est quasiment superposable avec celui du troisième cycle. Le léger décalage entre le 3<sup>ème</sup> et le 50<sup>ème</sup> cycle en charge peut indiquer que la matière active travaille sur une gamme un peu plus large de capacité au cours des cycles, mais sans pour autant travailler sur la totalité de la matière active car les profils sont totalement superposables en insertion. Au-delà du 50<sup>ème</sup> cycle, le profil tend à se décaler vers les bas potentiels tout en conservant une allure identique à celle du second cycle, indiquant qu'une partie seulement de la matière active initiale continue de travailler. Qualitativement, l'utilisation de 2 % de VC (Figure 2.36b) conduit à la même évolution de profil, la capacité intrinsèque obtenue est néanmoins légèrement inférieure à celle obtenue avec 1 % de VC.

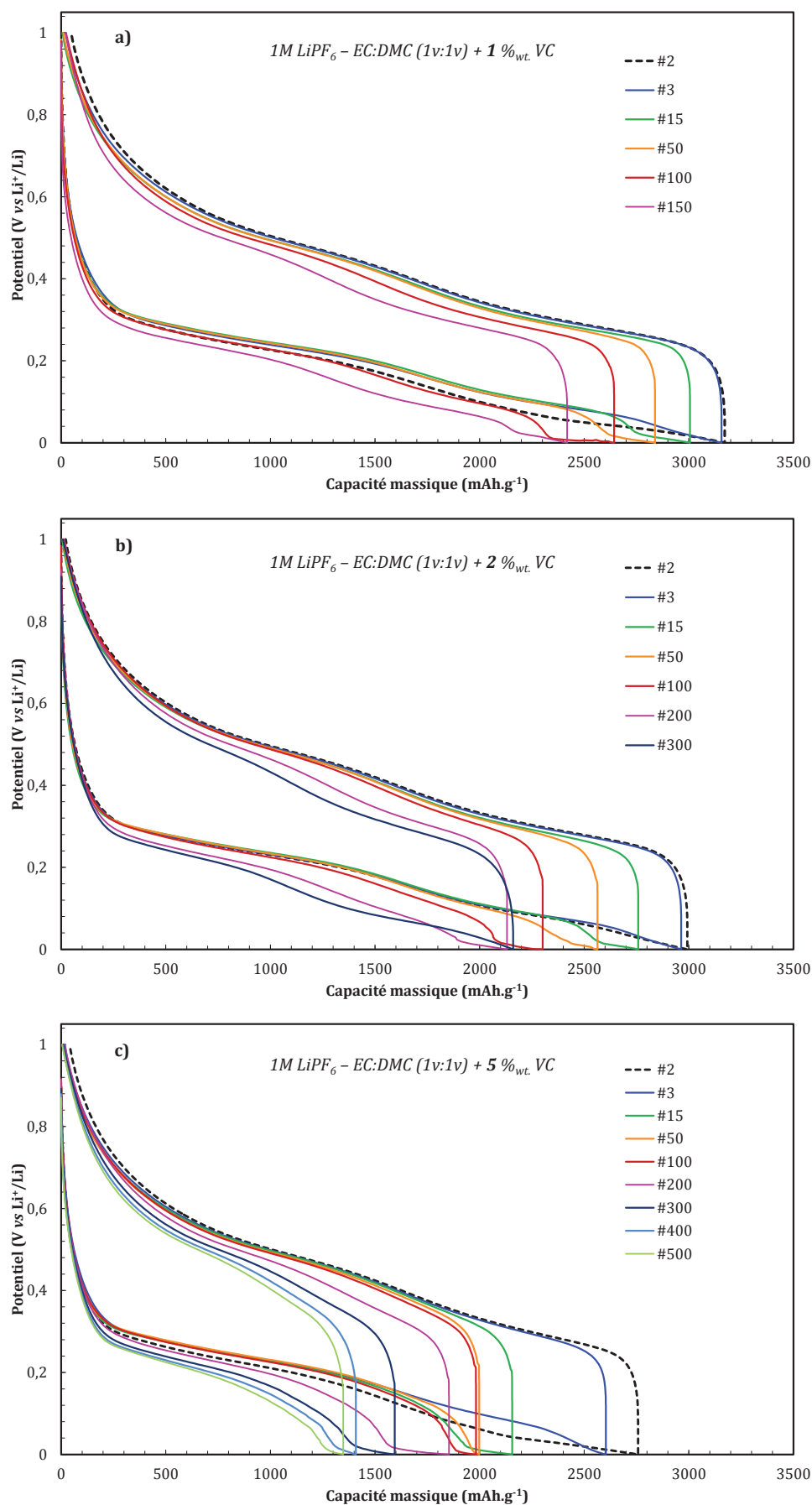


Figure 2.36 : Influence de la teneur en VC de l'électrolyte (binaire) sur l'évolution du profil électrochimique de couches minces de silicium de 500 nm, cyclées entre 0 et 1 V, à un régime de C/4. a) 1 % ; b) 2 % ; c) 5 %.



Avec 5 % de VC (Figure 2.36c), le phénomène décrit précédemment est également observé pour les 100 premiers cycles, bien que le saut de potentiel en décharge intervienne tôt au cours du cyclage, limitant de fait la capacité totale déchargée. Au-delà, le profil change et tend à se « lisser ». En effet, les deux étapes d'insertion ne sont plus visibles et l'électrode atteint le potentiel limite d'insertion plus rapidement. Afin de vérifier si la chute de performance est due à une isolation ionique ou électronique de la matière active, un floating de 2 h à 5 mV a été appliqué en fin d'insertion, avec un courant en fin de floating inférieur à  $C/250$  ( $\approx 2 \mu\text{A}$ ) (Figure 2.37).

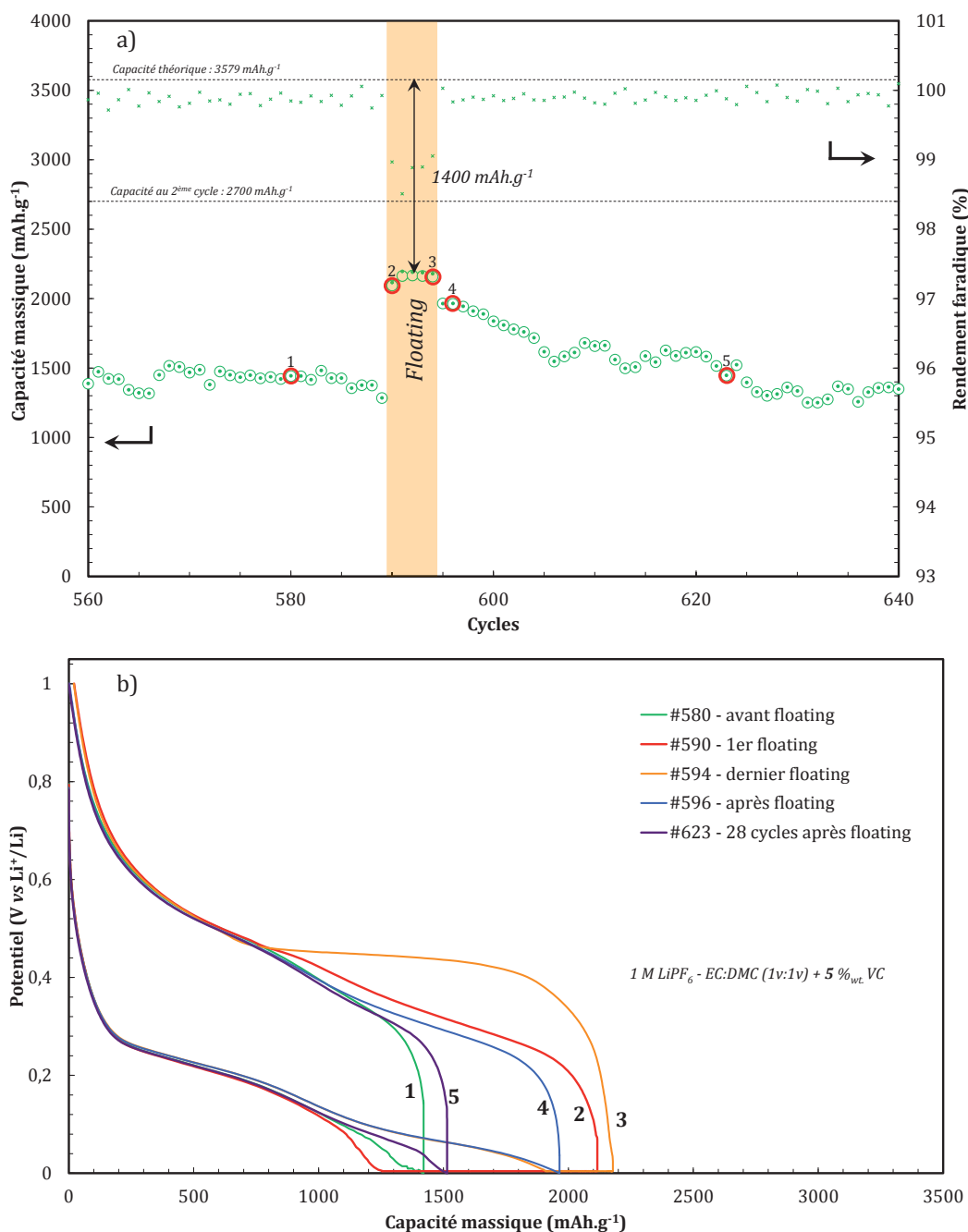


Figure 2.37 : Évolution de la capacité (a) et du profil électrochimique (b) d'une couche mince de silicium de 500 nm, cyclée entre 0 et 1 V, à un régime de  $C/4$ , en électrolyte binaire avec 5 % VC, et influence d'un floating de 2 h à 5 mV pendant 5 cycles.



Le floating a permis d'atteindre une capacité réversible supérieure de 50 % démontrant ainsi qu'une part importante de la chute de capacité est bien attribuable à une limitation diffusionnelle, liée probablement à la SEI et, dans une moindre mesure, à l'augmentation de la résistance électronique de la matière active. Cette limitation conduit à augmenter la polarisation de l'électrode et lui fait atteindre le potentiel de fin d'insertion plus rapidement. Parallèlement, lors des derniers cycles en floating (cf. cycle #594) la présence de la phase cristallisée  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  a été détectée, ce qui signifie qu'à ce stade, environ la moitié de la matière active initiale n'est plus électriquement connectée au collecteur de courant. Par ailleurs, les contraintes mécaniques imposées par cette insertion forcée ont conduit à une modification de la morphologie de l'électrode (matière active + SEI), lui permettant alors de fonctionner « normalement » à l'issue du floating (cf. cycle #596). Cette amélioration n'est cependant pas durable. Ceci apparaît de nouveau après quelques cycles (cf. cycle #623), suggérant la reformation d'une SEI « résistive ». Au-delà, la capacité se stabilise autour de  $1500 \text{ mAh.g}^{-1}$  avec des variations de  $\pm 200 \text{ mAh.g}^{-1}$  induites par une évolution permanente de la surface active et des zones de fracture.

La détermination de la teneur en matière toujours active à un stade avancé du cyclage permet de quantifier la contribution de la perte de matière active dans l'écart à l'unité du rendement faradique mesuré (Figure 2.38). En définitive, cette contribution n'est pas la cause principale du faible rendement faradique mesuré, bien qu'elle ne soit pas négligeable ( $\approx 24 \%$  après 590 cycles).

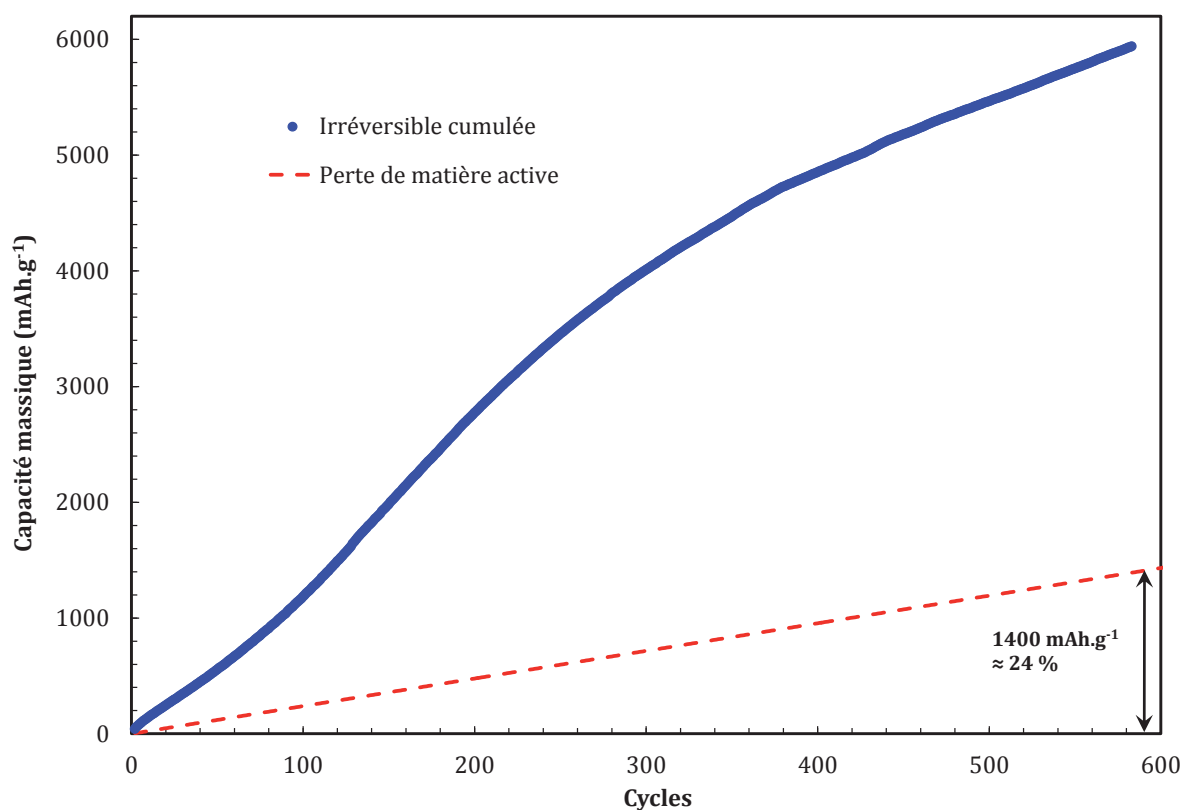


Figure 2.38 : Contribution de la perte de matière active lors du cyclage sur la capacité irréversible cumulée d'une couche mince de silicium de 500 nm, cyclée entre 0 et 1 V, à un régime de C/4, en électrolyte binaire avec 5 % VC.

La limitation diffusionnelle probablement induite par la SEI peut être compensée par l'ajout d'une étape de floating en fin d'insertion (Figure 2.39). Une électrode de silicium a ainsi pu maintenir une capacité constante de  $2800 \text{ mAh.g}^{-1}$  pendant 200 cycles. Les variations volumiques supplémentaires générées par ce surplus de capacité réduisent cependant sa cyclabilité.

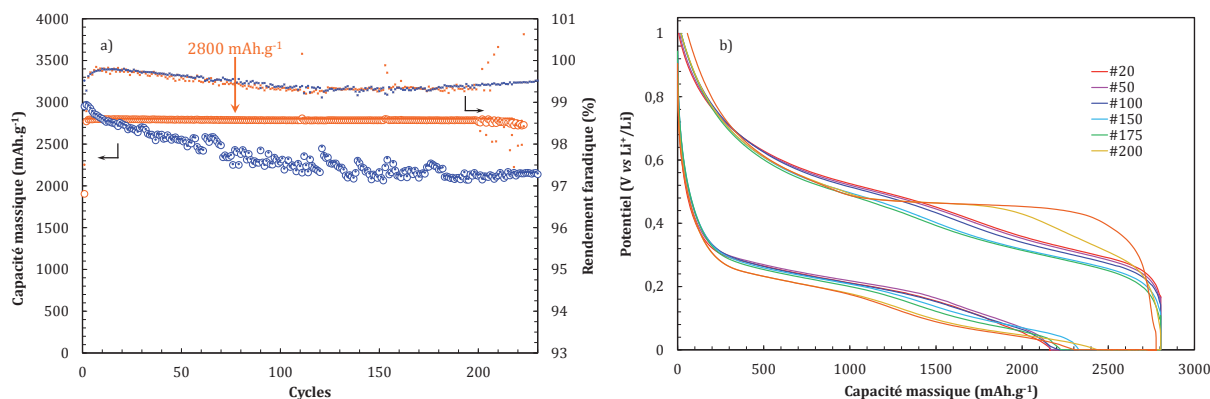


Figure 2.39 : a) Comportement en cyclage d'une couche mince de silicium de 500 nm, cyclée entre 0 et 1 V, à C/4, dans un électrolyte binaire + 2% VC. L'ajout d'une étape de floating (2 h maximum) en fin d'insertion a permis d'atteindre la capacité visée de  $2800 \text{ mAh.g}^{-1}$ . La courbe bleue représente le même système en l'absence de floating. b) Évolution du profil électrochimique au cours du cyclage pour l'électrode cyclée avec floating.

### 2.3.5. Étude de l'autodécharge

#### 2.3.5.1 Qu'est-ce que l'autodécharge ?

Lorsqu'un accumulateur chargé est stocké en circuit ouvert (électrodes non connectées entre elles via un circuit électrique externe) pendant un temps prolongé, la capacité restituée en décharge est généralement plus faible que celle restituée en l'absence de période de repos. La différence entre ces deux capacités déchargées définit l'autodécharge. Celle-ci dépend notamment du temps et de la température de stockage, et de l'état de charge initial. L'autodécharge est une conséquence de réactions chimiques et/ou électrochimiques parasites se déroulant au niveau des électrodes indépendamment du passage du courant dans le circuit extérieur. Les réactions avec l'électrolyte sont les plus fréquentes (dégradation de l'électrolyte, dissolution des électrodes). Ces réactions et l'autodécharge qui en découle peuvent conduire à une perte capacité réversible ou irréversible en fonction des phénomènes mis en jeu.

Dans le cas des accumulateurs Li-ion, l'électrode négative lithiée (réduite) est notamment susceptible de se réoxyder spontanément en réagissant avec l'électrolyte, entraînant une délithiation de l'électrode négative et la génération de produits de dégradation de l'électrolyte à sa surface. Cette réaction n'affecte pas en principe la réversibilité de l'insertion du lithium au sein du matériau actif d'électrode, cependant en déséquilibrant les teneurs en lithium dans les deux électrodes, en induisant une augmentation de la résistance interne dans l'accumulateur complet, ou bien encore en conduisant à une déconnexion de la matière active, cette réaction parasite peut conduire à une perte irréversible de capacité.

Les phénomènes à l'origine de l'autodécharge se surimposent aux processus d'oxydo-réduction réversibles recherchés (intercalation/insertion) dans les électrodes même au cours du fonctionnement de l'accumulateur. Ils tendent donc à provoquer un abaissement du rendement faradique global, particulièrement notable lors de cyclage à faible régime de courant.

En pratique, l'autodécharge se caractérise en chargeant complètement l'accumulateur Li-ion, puis en le laissant au repos durant une période prolongée. La décharge suivant la pause permet de quantifier l'autodécharge totale par comparaison avec la décharge avant la pause. L'autodécharge réversible (et par conséquent irréversible) se détermine grâce à une décharge suivant une charge après la période de pause et la décharge qui suit (Figure 2.40).

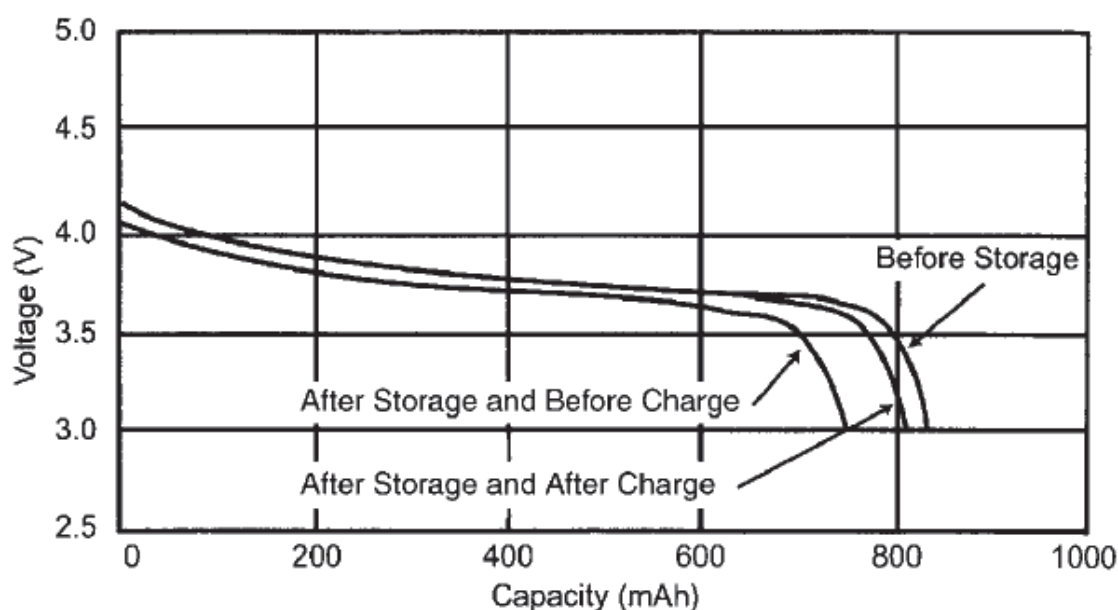


Figure 2.40 : Décharges d'un accumulateur  $\text{LiCoO}_2/\text{C}$  avant et après 6 mois de stockage à  $20^\circ\text{C}$  à son état de charge maximum<sup>[28]</sup>.

Dans le cas du silicium, les faibles valeurs de rendement faradique ( $\approx 99,5\%$ ) obtenues jusqu'à présent ont été principalement expliquées par la formation permanente d'une SEI sur la matière active sujette à de fortes variations volumiques, impliquant la reformation de la SEI sur les surfaces de silicium lithié fraîchement exposées à l'électrolyte. Cependant, plusieurs caractérisations mettent en évidence la dépendance calendaire de ce rendement faradique.

### 2.3.5.2 Études préliminaires

La première concerne l'étude de l'influence des temps de relaxation en fin de charge et de décharge sur le rendement d'une électrode de silicium (Figure 2.41). Cette étude a été réalisée sur une électrode de silicium de 100 nm, ayant réalisé plus de 1000 cycles (présentant une capacité résiduelle d'environ 60 % de sa capacité initiale), entre 50 mV et 1 V, à un régime de C/8, dans un électrolyte ternaire avec 2% VC. Cet état avancé dans le cyclage permet de s'affranchir des effets de l'évolution morphologique au cours de cette caractérisation, la plus grande part de cette évolution ayant déjà eu lieu. Dans ces conditions, il est alors peu probable que l'écart à l'unité du rendement faradique soit totalement attribuable à la passivation de

nouvelles fissures. Quatre séquences de cyclage de 25 cycles ont été réalisées : la première, sans temps de relaxation entre les étapes de charge et de décharge, la deuxième avec une heure de relaxation en fin de charge et en fin de décharge, la troisième avec une heure de relaxation en fin de charge uniquement et la quatrième avec une heure de relaxation en fin de décharge uniquement.

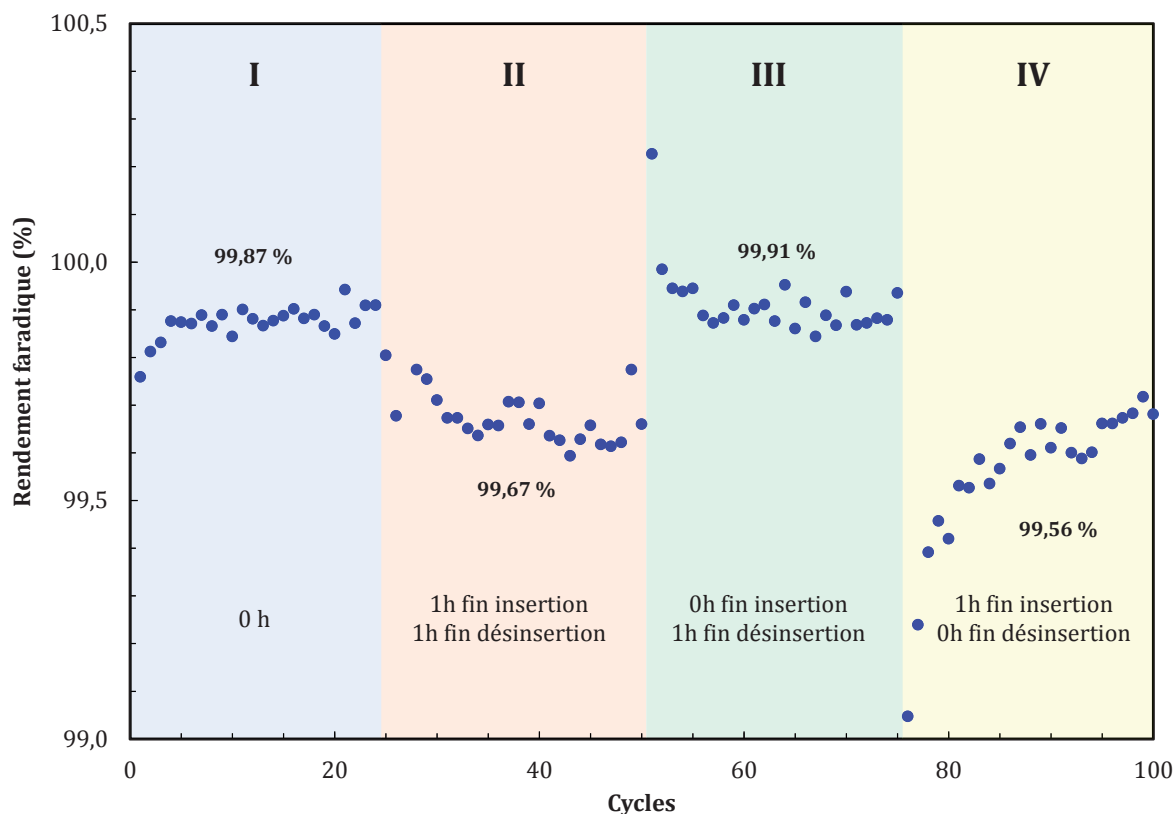


Figure 2.41 : Influence des temps de relaxation sur le rendement faradique d'une couche mince de 100 nm ayant cyclé plus de 1000 cycles, entre 50 mV et 1 V, à C/8, dans un électrolyte ternaire avec 2% VC. I : sans relaxation ; II : relaxation d'une heure en fin d'insertion et de désinsertion ; III : relaxation d'une heure en fin de désinsertion ; IV : relaxation d'une heure en fin d'insertion.

Les rendements faradiques obtenus lors de ces quatre séquences mettent effectivement clairement en évidence l'influence du temps de relaxation sur celui-ci, indépendamment des capacités déchargées et des variations volumiques correspondantes, qui restent elles identiques lors de ces 4 étapes. Il s'avère en particulier que la relaxation réalisée en fin d'insertion, donc aux potentiels les plus réducteurs, contribue majoritairement à l'irréversibilité constatée : le silicium fortement lithié continue de réagir avec l'électrolyte liquide, même en l'absence de variations volumiques.

La seconde étude vise à déterminer si le régime de courant influe sur la valeur du rendement faradique (Figure 2.42). En effet, à variations volumiques constantes, l'électrode cyclée à C/2 présente un meilleur rendement faradique qu'à C/8. Malgré l'ajout de l'étape de floating en fin d'insertion pour forcer le système à avoir une capacité constante, le temps passé aux potentiels réducteurs est moindre dans le cas d'un cyclage rapide.

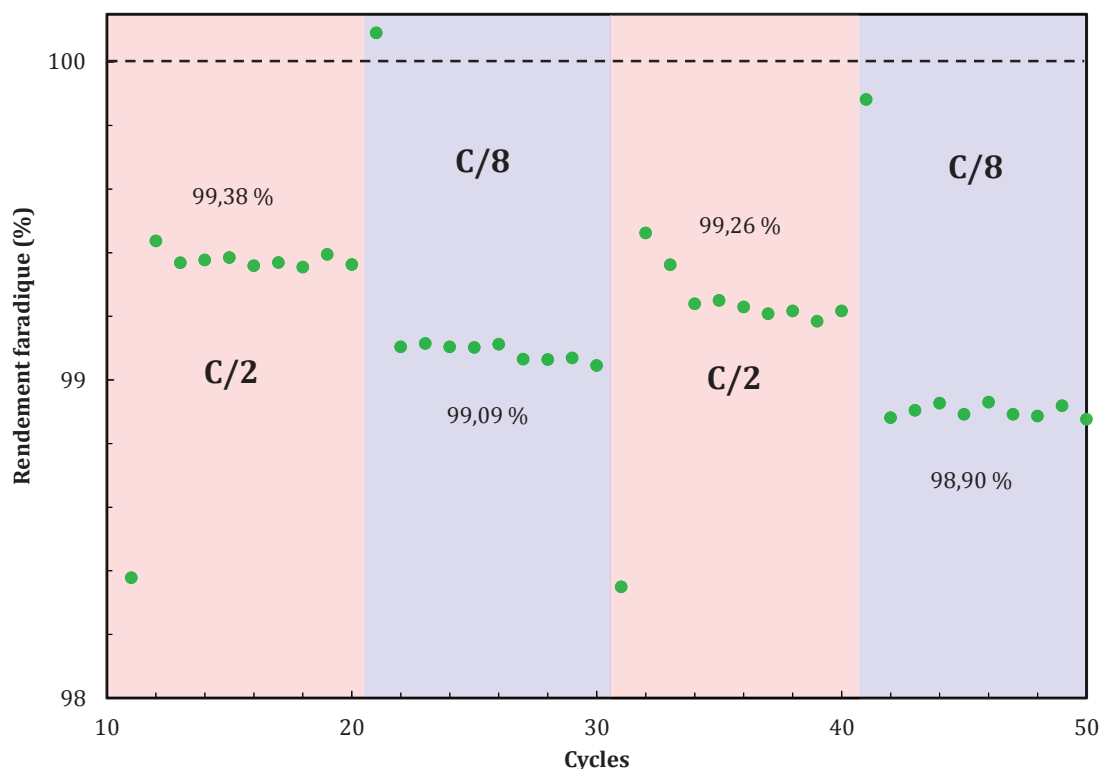


Figure 2.42 : Influence du régime de courant sur le rendement faradique d'une électrode de silicium de 100 nm, cyclée en électrolyte binaire avec VC, entre 0 et 1 V, La capacité a été fixée à 2800 mAh.g<sup>-1</sup> par l'ajout d'une étape de floating en fin d'insertion. Les valeurs moyennes de rendement faradique données pour chaque étape du cyclage excluent la première valeur<sup>14</sup> (correspondant au changement de régime).

Il s'avère donc que rendement faradique dépend à la fois du temps de relaxation en fin d'insertion, ainsi que du régime de courant utilisé. Ces deux observations confirment donc une forte dépendance calendaire du rendement faradique et laissent donc prévoir une forte autodécharge des électrodes à base de silicium.

### 2.3.5.3 Protocole expérimental

Afin de quantifier plus précisément les conséquences de ce phénomène, plusieurs électrodes de silicium de 500 nm ont été cyclées dans l'électrolyte binaire (sans ou avec 2 % de VC), entre 0 et 1 V, à un régime de C/4, selon le programme suivant :

- 15 cycles complets (décharge + charge),
- une décharge suivie d'une relaxation de 7 jours et d'une charge,
- 34 cycles complets (décharge + charge),
- une décharge suivie d'une relaxation de 7 jours et d'une charge,

<sup>14</sup> Il est intéressant de noter que le rendement faradique des cycles débutant un nouveau régime de courant est inférieur dans le cas d'une accélération et supérieur dans le cas d'un ralentissement. Cette observation laisse supposer une augmentation de l'épaisseur ou de la densité de la SEI lorsque le régime augmente, nécessaire à l'absorption de la chute ohmique. En effet, le faible rendement faradique mesuré lors des cycles #11 et #31 indique que la quantité de SEI a subitement augmenté, alors que le fort rendement faradique mesuré lors des cycles #21 et #41 laisse penser qu'une partie de la SEI a eu le temps de s'oxyder.

- 50 cycles complets (décharge + charge),
- une décharge suivie d'une relaxation de 7 jours et d'une charge,
- 9 cycles complets (décharge + charge),
- une décharge suivie d'une relaxation de 14 jours et d'une charge,
- 9 cycles complets (décharge + charge),
- une décharge suivie d'une relaxation de 21 jours et d'une charge,
- 9 cycles complets (décharge + charge),
- une décharge suivie d'une relaxation de 50 jours et d'une charge.

Les 3 premières périodes de pause (7 jours) permettent d'évaluer (à temps de relaxation constant) l'influence de l'augmentation de la surface active intervenant au cours du cyclage sur l'autodécharge. Les trois dernières permettent d'évaluer l'évolution de l'autodécharge au cours du temps<sup>15</sup>.

#### 2.3.5.4 Résultats

Le **Error! Reference source not found.** regroupe les valeurs d'autodécharge obtenues en fonction des conditions opératoires. Celles-ci se définissent comme le rapport de la capacité irréversible (qui correspond à la différence de la capacité insérée et de la capacité qui a pu être extraite de cette insertion) sur la capacité insérée (ce qui équivaut à  $1 - \eta$ ). Cette valeur correspond donc à la valeur d'autodécharge réversible et irréversible. Dans ces conditions, il n'est pas possible de quantifier l'autodécharge irréversible puisque le matériau n'est pas cyclé sur l'ensemble de sa capacité.

Pour un temps de relaxation constant, avec ou sans VC, le vieillissement de l'électrode tend à accentuer l'autodécharge. Celle-ci est cependant bien plus élevée en l'absence de VC (de 0,5 à 5 fois supérieur). De plus, l'augmentation du temps de relaxation amplifie également l'autodécharge. Afin de rendre compte de l'influence de cette dégradation sur le comportement électrochimique, la tenue en cyclage, l'évolution de l'OCV, ainsi que la première charge après la relaxation sont représentées pour chaque système étudié (silicium sans et avec VC) (Figure 2.43 et Figure 2.44, respectivement).

#### **En l'absence de VC**

En l'absence de VC, la capacité réversible décroît rapidement au cours des cycles, et ce, en l'absence même de période de relaxation (Figure 2.43a). Par ailleurs, les périodes de relaxation n'induisent pas seulement un phénomène d'autodécharge réversible, mais provoque également une perte de capacité irréversible supplémentaire lors du cycle suivant.

---

<sup>15</sup> Dans l'industrie, les mesures d'autodécharge sont réalisées sur des temps bien plus longs (plusieurs mois, voire plusieurs années). Cependant, dans le cas du silicium, il est déjà possible de mesurer clairement ce phénomène sur des durées plus courtes.

Tableau 2.2 : Valeur d'autodécharge (%) d'électrodes de silicium en cyclage normal (noir) et avec une étape de relaxation en fin de décharge (rouge) dont la durée est spécifiée. Taux d'autodécharge =  $(Q_D - Q_C) / Q_C \times 100$ .

Electrode		Silicium sans VC		Silicium avec 2 % VC	
		<i>Bouton 1</i>	<i>Bouton 2</i>	<i>Bouton 3</i>	<i>Bouton 4</i>
15 <sup>ème</sup> cycle	7j	0,68	0,58	0,25	-0,23 <sup>16</sup>
16 <sup>ème</sup> cycle		2,40	2,25	1,70	2,24
50 <sup>ème</sup> cycle	7j	2,58	2,39	0,49	0,41
51 <sup>ème</sup> cycle		8,40	7,68	2,30	2,06
101 <sup>ème</sup> cycle	7j	2,94	2,99	0,61	0,62
102 <sup>ème</sup> cycle		17,82	15,58	3,22	3,17
111 <sup>ème</sup> cycle	14j	2,65	2,63	0,65	0,59
112 <sup>ème</sup> cycle		31,93	22,81	4,36	4,66
121 <sup>ème</sup> cycle	21j	2,30	2,28	0,63	0,58
122 <sup>ème</sup> cycle		43,64	30,49	5,43	5,08
131 <sup>ème</sup> cycle	50j	/	/	0,46	0,97
132 <sup>ème</sup> cycle		/	/	10,05	9,42

La Figure 2.43b représente l'évolution du potentiel de l'électrode durant la période de relaxation. Le premier constat est que, même après 21 jours de relaxation, le potentiel ne s'est pas stabilisé et continue d'augmenter. De plus, la valeur de la pente augmente au fur et à mesure de l'avancement du cyclage, et ce, principalement entre le 16<sup>ème</sup> et le 102<sup>ème</sup> cycle.

La Figure 2.43c présente le profil électrochimique de la première charge suivant chaque période de relaxation. La première caractéristique marquante est l'existence d'une faible polarisation transitoire mesurée lors de la reprise de courant. Cette polarisation tend à augmenter avec le temps de relaxation. Les valeurs de capacité chargée, de plus en plus faibles au cours du cyclage, sont dues à la fois à l'autodécharge, mais surtout à la perte de capacité globale de l'électrode (Figure 2.43a).

<sup>16</sup> Une valeur négative indique simplement que, lors de ce cycle, la capacité chargée est plus importante que la capacité déchargée. Ceci provient d'une évolution permanente de la surface qui, lors de ce cycle précis, a permis de libérer du lithium piégé lors des cycles précédents.



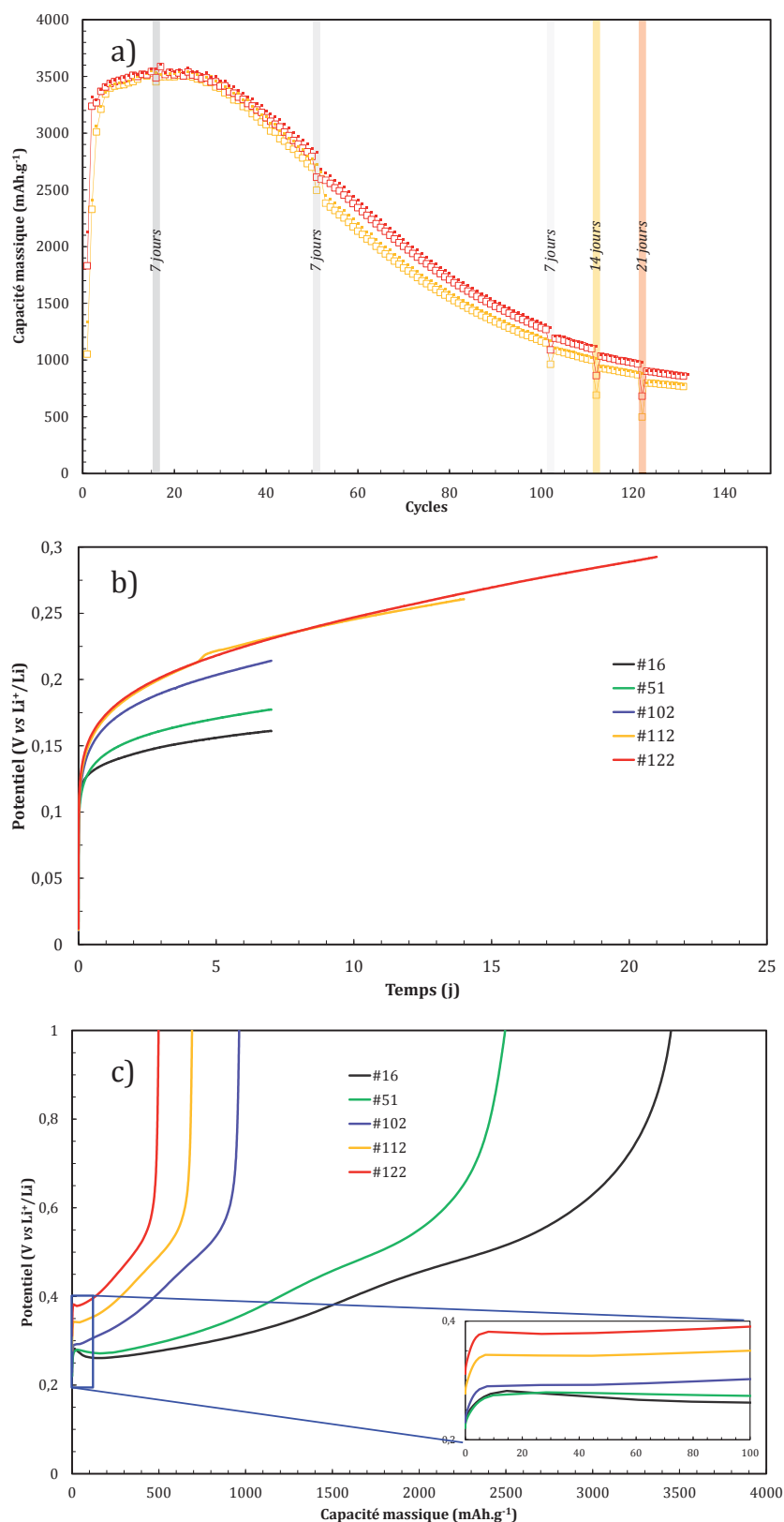


Figure 2.43 : a) Évolution de la capacité de couches minces de silicium de 500 nm, cyclées en électrolyte binaire sans VC, entre 0 et 1V, à C/4. Certaines décharges sont suivies d'une période de relaxation de 7 à 21 jours. Les deux courbes représentent deux caractérisations réalisées dans les mêmes conditions. b) Évolution du potentiel du système décrit par la Figure 2.43a lors des périodes de relaxation. c) Évolution du potentiel en fonction de la capacité chargée lors de la première charge suivant les périodes de relaxation du système décrit dans la Figure 2.43a

### **En présence de VC**

En revanche, en présence de VC, l'autodécharge est clairement réduite mais pas totalement annihilée et aucune perte irréversible de capacité n'est générée par la période de relaxation (Figure 2.44a). Cependant, il est intéressant de noter que la première étape de relaxation a rendu le système légèrement 'chaotique' avec une capacité évoluant de manière erratique entre 2500 et 3300 mAh.g<sup>-1</sup> d'un cycle à l'autre, et ce, de manière reproductible sur deux cellules de mesure. Ce comportement a déjà été observé dans une moindre mesure pour le silicium cyclé dans des conditions classiques (sans longs temps de relaxation), et provient d'une évolution permanente de la surface au cours du cyclage où les fissures se comblent plus ou moins tôt lors de l'insertion en fonction de l'état de surface, engendrant alors une disparité de la teneur en lithium inséré d'un cycle à l'autre. Par analogie, il semble que la période de relaxation modifie significativement la morphologie et la fissuration, à la fois de la surface de l'électrode et de la SEI.

L'évolution de la tension de l'électrode au cours du temps, durant la période de relaxation, est assez similaire pour chacune des étapes (Figure 2.44b). Les potentiels en début de relaxation diffèrent uniquement du fait que la quantité de lithium insérée est différente d'un cycle à l'autre à cause du phénomène erratique décrit précédemment. Il apparaît que même après une longue période de relaxation, le potentiel ne se stabilise pas et tend toujours à augmenter.

La légère polarisation en tout début de charge est toujours présente lorsque le cyclage est effectué dans un électrolyte avec VC (Figure 2.44c), mais de manière moins marquée par rapport au système sans VC. La quantité de lithium extraite en fin de charge n'évolue pas de manière monotone avec le nombre de cycles ou le temps de relaxation, toujours pour la raison évoquée précédemment.

Afin de vérifier que les variations de capacité d'un cycle à l'autre ne correspondent pas à un endommagement, une caractérisation équivalente a été réalisée en imposant à l'électrode d'insérer une quantité de lithium correspondant à une capacité fixe de 2800 mAh.g<sup>-1</sup> grâce à l'ajout d'une étape de floating (Figure 2.45a). L'électrode étant capable de délivrer la capacité demandée de manière stable sur plus d'une centaine de cycles, ceci indique que les variations erratiques de la capacité enregistrées au cours d'un cyclage sans floating (Fig) n'est pas la conséquence d'un endommagement de l'électrode mais est simplement due à une limitation de la diffusion du lithium. L'autodécharge n'est pas donc modifiée de manière significative par l'utilisation d'un floating.

Sur la Figure 2.45b, le décalage de l'OCV vers les bas potentiels au fur et à mesure du cyclage traduit le fait que le taux maximal de lithium dans l'alliage Li<sub>x</sub>Si tend à augmenter. Pour un temps de relaxation donnée, la pente de l'OCV (entre les cycles #16 et #102) augmente au cours des cycles.

La Figure 2.45c permet de confirmer que les différences observées sur la Figure 2.44c sont simplement dues à la modification de la surface entraînant une fluctuation de la capacité.

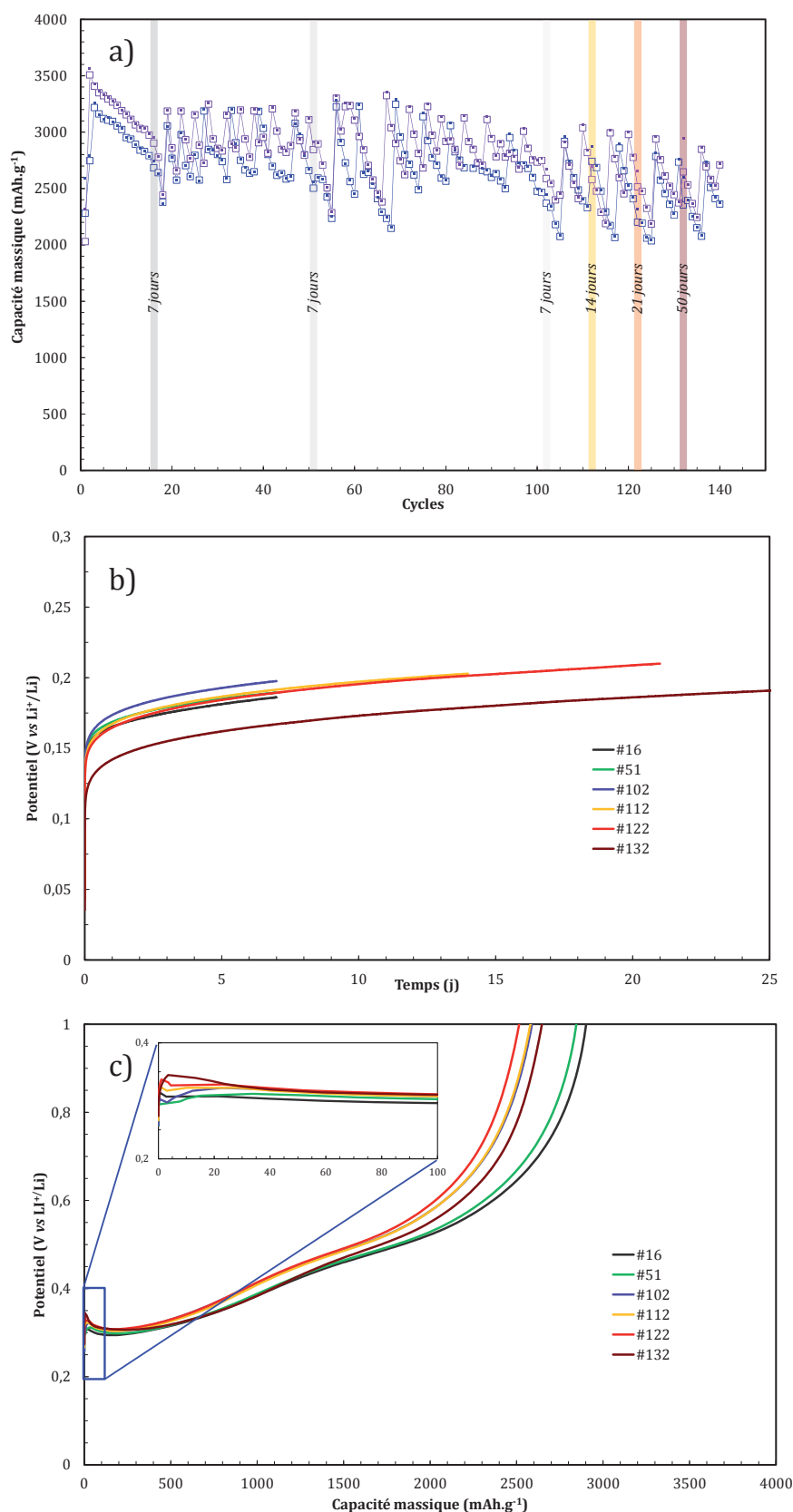


Figure 2.44 : a) Évolution de la capacité de couches minces de silicium de 500 nm, cyclées en électrolyte binaire avec 2 % VC, entre 0 et 1V, à C/4. Certaines décharges sont suivies d'une période de relaxation de 7 à 50 jours. Les deux courbes représentent deux caractérisations réalisées dans les mêmes conditions. b) Évolution du potentiel du système décrit par la Figure 2.44a lors des périodes de relaxation. c) Évolution du potentiel en fonction de la capacité chargée lors de la première charge suivant les périodes de relaxation du système décrit dans la Figure 2.44a.

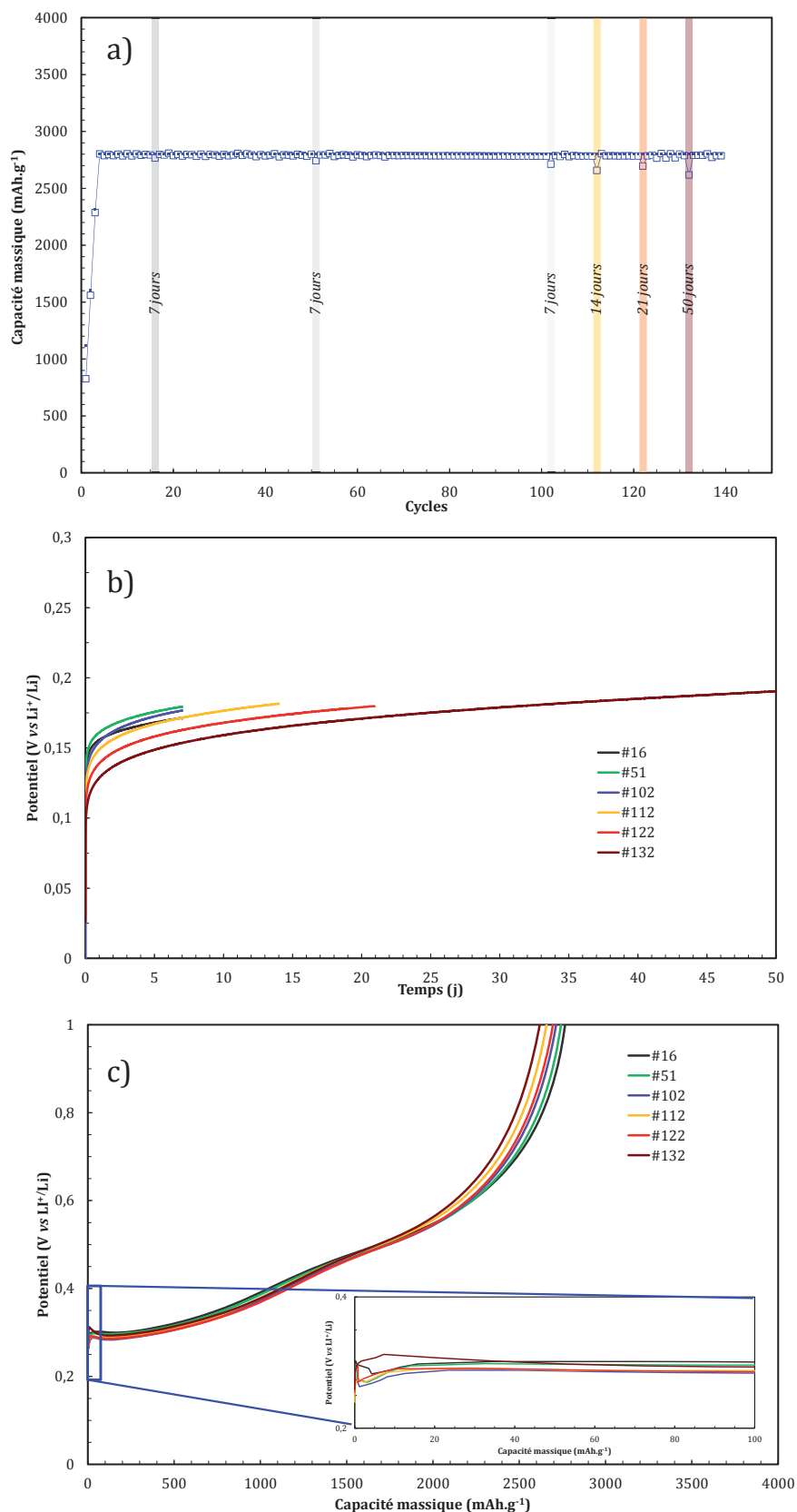


Figure 2.45 : a) Évolution de la capacité de couches minces de silicium de 500 nm, cyclées en électrolyte binaire avec 2 % VC, entre 0 et 1V, à C/4. Certaines décharges sont suivies d'une période de relaxation de 7 à 50 jours. La capacité insérée est forcée par une étape de floating à 2800 mAh.g<sup>-1</sup>. b) Évolution du potentiel du système décrit par la Figure 2.45a lors des périodes de relaxation. c) Évolution du potentiel du système en fonction de la capacité chargée lors de la première charge suivant les périodes de relaxation du système décrit dans la Figure 2.45a.

La modification des profils d'oxydation consécutive à la période de relaxation est illustrée par la Figure 2.46.

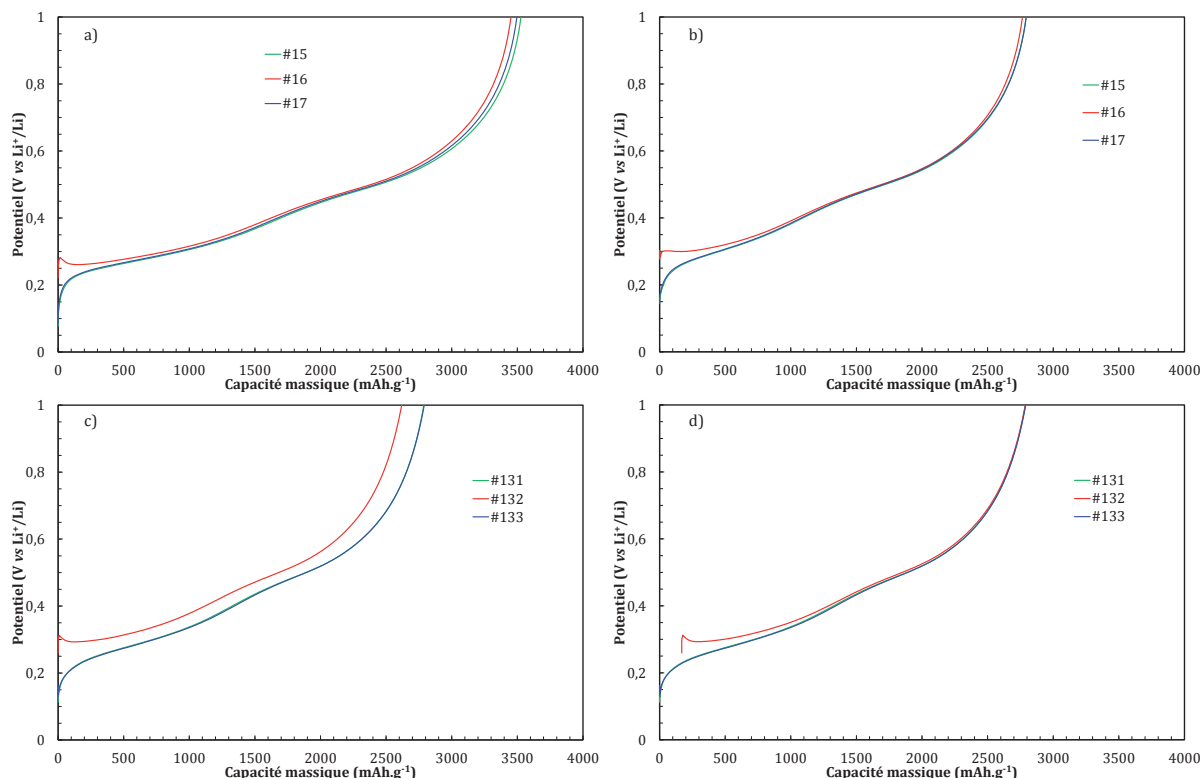


Figure 2.46 : Profils de tension en oxydation précédant la relaxation (vert), immédiatement après la relaxation (rouge) et après un cycle suivant la relaxation (bleu) dans un électrolyte binaire sans VC (a) et avec 2 % VC (b, c et d). Les figures c et d sont équivalentes, seul le profil de l'oxydation suivant la période de relaxation est décalé pour comparaison.

Dans tous les cas, la relaxation induit une polarisation à la reprise de l'oxydation. Cette polarisation est clairement visible sur les premiers 1000 mAh.g<sup>-1</sup> et tend à s'atténuer au fur et à mesure de l'oxydation. Ceci laisse penser à la formation d'une couche résistive à la surface de l'électrode durant la période de relaxation qui tend à se détruire (ou à ne plus assurer son pouvoir couvrant) lors de l'oxydation. En présence de VC, après une relaxation de 50 jours, la différence est notable entre l'oxydation suivant la relaxation et les cycles avant et après (Figure 2.46c). La Figure 2.46d montre cependant que cette différence ne provient quasiment que de la différence de capacité obtenue, et que la perte de capacité durant la période de relaxation est associée à un raccourcissement du premier pseudo-plateau, le second étant totalement superposable avec les cycles standards. D'un point de vue qualitatif, il semblerait que la polarisation induite par la relaxation augmente avec le temps de pause. En pratique cette donnée n'a pas pu être extraite avec précision<sup>17</sup>.

<sup>17</sup> La quantification de la résistance associée à la polarisation après une période de relaxation aurait pu être extraite en ayant anticipé cette démarche dans la nature de la caractérisation. Une première solution aurait consisté à faire une mesure d'impédance avant et après la relaxation. Cette caractérisation risquerait néanmoins de légèrement modifier cette couche résistive. Cependant, elle aurait permis d'extraire la fréquence à laquelle est associé ce phénomène impédant. Cette fréquence permettrait alors de déterminer le temps caractéristique auquel se manifeste la réponse résistive (uniquement) lors de la

### 2.3.5.5 Discussion sur l'autodécharge

D'une manière générale, ces travaux confirment que l'instabilité au repos des alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  dans l'électrolyte choisi, qui conduit à une forte autodécharge. Dans le cas le plus favorable, c'est-à-dire en présence de VC, la perte de capacité réversible mesurée après 50 jours de relaxation est de l'ordre de 10 %. En l'absence de VC, la relaxation en fin d'insertion conduit à une perte de capacité réversible, mais également irréversible. La forte augmentation de l'OCV est une conséquence de la surface active de plus en plus élevée (Figure 2.43b). En présence de VC, l'électrode parvient à maintenir une capacité relativement constante. Cependant, l'OCV augmente continuellement sans parvenir à se stabiliser, et ce, même après 50 jours de relaxation. Que cela soit avec ou sans VC, pour une durée donnée de relaxation, l'avancement du cyclage conduit à une augmentation significative de l'autodécharge, associée à une augmentation de plus en plus rapide du potentiel de relaxation (Figure 2.43c, Figure 2.44c et Figure 2.45c).

Pour un temps de relaxation donné, seul l'état de surface des électrodes évolue entre les cycles #15, #51 et #102. La répétition de cycles expansion/contraction conduit en effet au développement de la surface active (dû à la fissuration et au broyage électrochimique), entraînant de fait une augmentation de la réactivité de la matière active, du fait que la SEI ne soit pas totalement passivante. Cette augmentation de l'autodécharge lors du développement de la surface active laisse prédire que les poudres nanométriques, nanofils, et autre nanostructures seront fortement impactées par ce phénomène. L'existence de ce phénomène explique également pourquoi dans certaines études<sup>[29]</sup> il n'a pas été possible de mettre en évidence de particules  $\text{Li}_x\text{Si}$  résiduelles en fin d'oxydation et d'étayer l'hypothèse d'une perte de capacité de l'électrode par isolation électronique de particules lithiées : cette déconnexion électronique a pourtant bien lieu, mais les (nano)particules ainsi déconnectées à l'état lithié et dont la part croît progressivement au cours du cyclage ont tout le temps de se réoxyder au contact de l'électrolyte avant que l'électrode ne soit caractérisée ex-situ.

Bien que l'autodécharge mesurée en présence de VC soit *a priori*<sup>18</sup> exclusivement réversible face à une électrode de lithium métallique, sa manifestation au sein d'un accumulateur Li-ion conduira à une perte de capacité irréversible. En effet, cette réactivité provoque une oxydation de l'électrode de silicium, ayant pour conséquence de libérer des ions  $\text{Li}^+$  ainsi que des électrons. La totalité de ces électrons est utilisée pour réduire les composants de l'électrolyte, impliquant ou non le lithium libéré. Quoi qu'il en soit, le lithium extrait du silicium lors de la période de relaxation ne pourra plus être utilisé par l'électrode positive lors des cycles suivants, conduisant ainsi à une perte irréversible de capacité. Ceci provient du fait que, lors de la décharge suivant la

---

reprise du courant, après relaxation. Le programme GCPL standard (présent dans le logiciel EC-Lab) a été paramétré pour enregistrer un point toutes les variations d'un mV. Cependant, lors de la reprise du courant, la variation de potentiel est extrêmement rapide, et le galvanostat ne peut enregistrer qu'un point toutes les 20 ms au maximum, si le  $dV/dt$  est trop important. Le programme GCPL 5 semble être plus adapté à ce type de mesure puisqu'il enregistre les points qui suivent une modification du courant selon une échelle logarithmique.

<sup>18</sup> Du fait que le silicium n'est pas cyclé sur l'ensemble du domaine de composition accessible, il paraît difficile d'affirmer avec certitude que les périodes de relaxation sont sans conséquence permanente pour l'électrode.



période de relaxation, le lithium perdu ne pourra pas être oxydé (car il l'est déjà) et ne conduira donc pas à la libération d'un électron dans le circuit externe.

### 2.3.6. Bilan sur la réactivité du silicium lithié / électrolyte liquide

Ces travaux illustrent les difficultés à stabiliser l'interface électrode / électrolyte liquide dans le cas du silicium. L'utilisation d'additifs de passivation améliore grandement ses performances électrochimiques en créant une SEI capable de rester imperméable à l'électrolyte (au moins lors des faibles variations dimensionnelles de l'électrode). Récemment, d'autres travaux ont confirmé ces résultats en mettant en évidence l'importance de cette interphase sur la cyclabilité d'électrodes négatives présentant de fortes variations volumiques<sup>[19, 30-33]</sup>. Il apparaît que le FEC semble donner de meilleurs résultats que le VC, mais les recherches semblent s'orienter également vers des mélanges d'additifs<sup>[11, 30]</sup>. Ces améliorations restent pour l'instant insuffisantes pour envisager sereinement l'utilisation du silicium au sein d'un accumulateur commercial (du moins avec les spécifications habituelles). La composition de l'électrolyte est bien évidemment un paramètre critique où chaque composant a une forte influence sur la nature et la qualité de la SEI. Ainsi, dans le cas de cette étude, la suppression du PC dans la formulation a engendré une perte notable de cyclabilité. Cette chute de capacité observée en l'absence de PC est soudaine et intense. Son origine provient certainement de l'épuisement du VC au sein de l'électrolyte. Il apparaît donc que les mécanismes de dégradation des solvants dépendent également de leurs interactions. Des mesures d'autodécharge ont montré une forte réactivité du silicium lithié aux électrolytes à base de carbonates, traduisant une perméabilité de la SEI à l'électrolyte et/ou aux électrons. L'écart à l'unité du rendement faradique est donc lié à la fois de la « repassivation » permanente des nouvelles surfaces d'électrode générées par les variations volumiques et d'une réactivité continue à bas potentiel.

La stabilisation de cette SEI pour qu'elle constitue une véritable couche de passivation semble être un véritable challenge. Celle-ci est en permanence soumise à de fortes variations volumiques l'empêchant de maintenir une intégrité morphologique sur un cycle complet. Dans le même temps, elle peut se retrouver à la fois compressée et étirée à la surface de l'électrode, ce qui affecte alors ses qualités de passivation. Plusieurs conditions de formation de cette SEI ont été étudiés (régime de courant et température) mais aucune n'a conduit à une amélioration significative de la cyclabilité et/ou du rendement faradique.

Au vu de ces conclusions, la seule stratégie viable dans les électrodes composites consisterait à éviter le contact direct entre le silicium lithié et l'électrolyte liquide. Un simple revêtement de surface ne pouvant suffire du fait des fortes variations volumiques du silicium, il faudrait donc piéger le silicium dans un volume fermé tout en lui laissant un espace interne pour accomplir son expansion<sup>[33-38]</sup>. La Figure 2.47 illustre ce principe où une couche inerte vis-à-vis du lithium (mais conductrice des ions  $\text{Li}^+$ ) évite le contact direct entre le silicium et l'électrolyte tout en contraignant mécaniquement la matière active à évoluer à l'intérieur de l'espace qui lui est réservé.

Cette démarche a été tentée par différentes équipes, et les premiers résultats montrent une amélioration très importante du rendement faradique (compris entre 99,9 % et 99,94 %) ainsi que de la cyclabilité ( $\geq 1000$  cycles) pour des capacités massiques généralement supérieures à  $600 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Cependant, deux problèmes majeurs restent à résoudre. Le premier est l'usage systématique de HF concentré nécessaire à l'obtention de ces morphologies particulières. Le second concerne la faible densité des électrodes enduites peu compatible avec une densité d'énergie élevée.

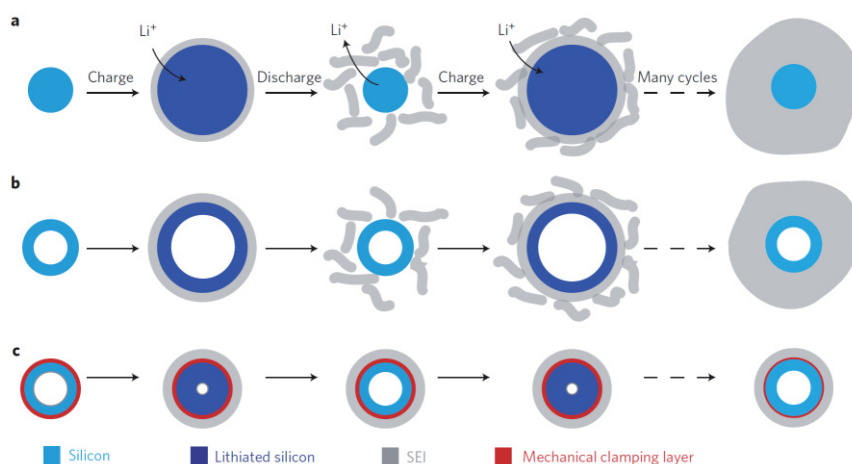


Figure 2.47 : Schéma de la formation de la SEI à la surface du silicium selon la morphologie de la particule<sup>[38]</sup>.

## 2.4. Effet mémoire

### 2.4.1. Manifestation

Une autre méthode pour tenter d'améliorer la cyclabilité des électrodes de silicium consiste à limiter le nombre d'ions lithium échangés par atome de silicium en réduisant la fenêtre de potentiel de travail, de manière à limiter les variations volumiques et leurs conséquences. Afin de préserver une densité d'énergie suffisante, il est par ailleurs préférable que cette fenêtre soit située dans une gamme de potentiel proche de celle du couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Pour vérifier l'effet bénéfique de cette méthode, une électrode de silicium de 100 nm a été caractérisée en électrolyte binaire avec 2 % de VC, à un régime de C/8, entre 20 mV et 440 mV (ce qui correspond à environ la moitié de la capacité totale) et comparée à une référence cyclant dans les mêmes conditions, mais dans la gamme étendue entre 20 mV et 1 V uniquement. 3 cycles de contrôle entre 20 mV et 1V ont été réalisés sur la première tous les 50 cycles afin de s'assurer de son bon fonctionnement (Figure 2.48).

Alors qu'une amélioration de la cyclabilité était attendue pour l'électrode de silicium travaillant entre 20 mV et 440 mV, il s'avère que le contraire se produit. En effet, une forte chute de capacité est clairement observée. Pourtant, lorsque l'électrode est ensuite oxydée jusqu'à 1 V, elle retrouve sa capacité initiale par la suite. La répétition de ces étapes (3 cycles de contrôle suivis de 50 cycles limités) montre que ce phénomène est totalement répétable. Ce comportement n'a jamais été reporté dans la littérature et fait clairement penser à l'effet

mémoire constaté dans les accumulateurs Ni-Cd<sup>[39, 40]</sup>. Pour rappel, ce dernier se caractérise par l'apparition d'une perte de capacité rapide de l'accumulateur lorsque celui-ci n'est pas complètement déchargé avant sa recharge. Cette perte de capacité provient d'une polarisation en décharge induite par la croissance de cristaux de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , formée lorsque l'accumulateur est rechargé après une décharge partielle. Il est cependant nécessaire de réaliser un grand nombre de cycles partiels (> 50) pour mettre en évidence ce phénomène.

Cette étude a donc pour objectif d'identifier les conditions conduisant à son apparition, dans le but de mieux comprendre son origine et de s'en affranchir en cas d'utilisation d'électrode de silicium au sein d'un système Li-ion.

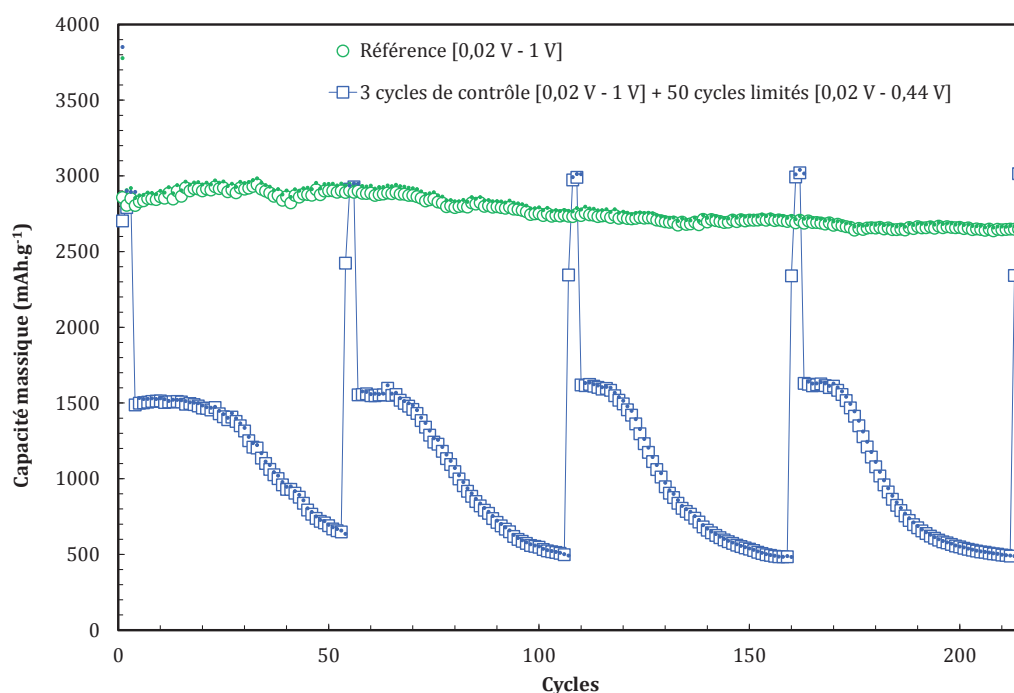


Figure 2.48 : Évolution de la capacité d'une électrode de silicium de 100 nm au cours d'un cyclage soit entre 20 mV et 1 V (vert), soit lors d'une séquence répétée de 3 cycles entre 20 mV et 1 V, suivis de 50 cycles entre 20 mV et 440 mV (bleu). Les marqueurs vides et les points correspondent, respectivement, à la capacité chargée et déchargée. L'électrolyte utilisé est un binaire avec 2 % de VC, et le régime est de C/8.

L'effet mémoire a été mis en évidence à la fois par cyclage galvanostatique (C/8) et par voltampérométrie cyclique réalisée à une vitesse de balayage de  $20 \mu\text{V.s}^{-1}$ . Lors du cyclage limité, une forte chute de capacité (à la fois en charge et en décharge) est mesurée après seulement quelques cycles. Au cours des cycles de contrôle, il apparaît que la totalité de la capacité initiale est récupérée, indiquant bien que cette chute de capacité n'est pas issue d'une dégradation irréversible de l'électrode lors du cyclage limité, mais simplement d'une évolution de la réponse électrochimique du matériau. La délithiation jusqu'à 1 V semble « réinitialiser » l'électrode puisque les cycles suivants sont identiques aux cycles initiaux, tant du point de vue de la capacité que du profil électrochimique. Au-delà de 160 cycles, les cycles de contrôle de l'électrode ayant subi plusieurs séquences de cyclage limité conduisent à une capacité supérieure à celle obtenue avec l'électrode de référence en considérant la valeur la plus élevée obtenue au 40<sup>ème</sup> cycle. Ceci

est dû probablement au fait que lors des cycles limités, les variations volumiques sont plus faibles, ce qui permet une dégradation moins rapide de l'électrode.

## 2.4.2. Phénomènes ou paramètres prépondérants

### 2.4.2.1 Fissuration

Le tout premier phénomène, dont les conséquences sont visibles sur la Figure 2.48, est l'évolution morphologique de l'électrode. En effet, alors qu'une vingtaine de cycles entre 20 mV et 0,44 V sont nécessaires pour déclencher la chute de capacité en tout début de cyclage (cycles 1 à 20), cette dernière intervient de plus en plus rapidement au cours du cyclage. De plus, ce comportement est associé à une légère augmentation de la capacité lors des premiers cycles limités. Ceci est une manifestation de l'évolution morphologique de l'électrode. Comme décrit précédemment dans ce manuscrit, les variations volumiques engendrées par l'échange d'une grande quantité de lithium induisent une augmentation de la surface active de l'électrode. Les fissures générées sont autant de nouveaux chemins d'accès pour les ions lithium. Ainsi, il apparaît que la quantité de lithium insérée est en effet un élément déclencheur de l'effet mémoire.

### 2.4.2.2 Potentiel de fin d'insertion

Le potentiel de fin d'insertion est le moyen le plus évident pour moduler la quantité de lithium échangée. Ainsi, en conservant la limite haute de potentiel à 0,44 V, l'influence du potentiel de fin d'insertion a été étudiée (Figure 2.49).

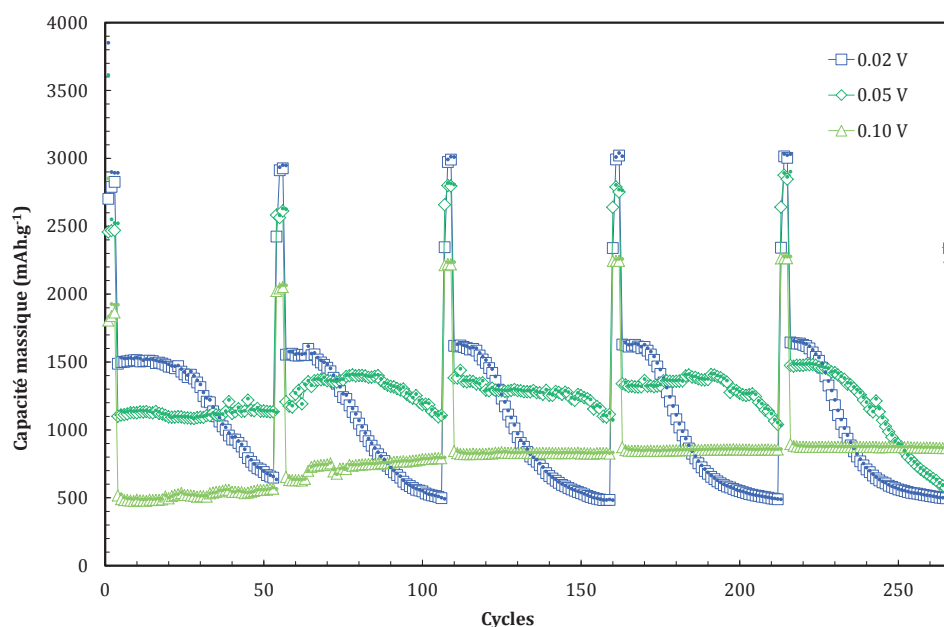


Figure 2.49 : Influence du potentiel de fin de décharge sur l'effet mémoire d'une électrode de silicium de 100 nm. Le potentiel de fin de charge durant le cyclage limité est fixé à 440 mV dans tous les cas. Les marqueurs vides et les points correspondent, respectivement, à la capacité chargée et déchargée.

Comme indiqué précédemment, l'effet mémoire est clairement mesurable lorsque le potentiel de fin d'insertion est de 20 mV. Pour 50 mV, il est nécessaire 'd'activer' l'électrode

environ 15 cycles complets et 200 cycles limités pour révéler ce phénomène. Ce délai est encore une fois lié à la formation de fissures qui induisent une diminution de longueur des chemins de diffusion du lithium dans l'électrode, et permettent d'atteindre des taux de lithiation légèrement plus élevés après plusieurs cycles. Pour une borne basse de 100 mV, il n'a par contre pas été possible d'observer l'effet mémoire, et ce, même après 300 cycles. Il semble donc que l'effet mémoire n'apparait que lorsque la capacité dépasse une certaine valeur, de l'ordre de  $1400 \text{ mAh.g}^{-1}$  lors du cyclage limité.

#### 2.4.2.3 Épaisseur de la couche mince

L'effet de la fissuration des électrodes sur le déclenchement de l'effet mémoire semble donc montrer que la diffusion du lithium est un paramètre prépondérant dans le déclenchement de l'effet mémoire. Afin de préciser cet effet, plusieurs électrodes d'épaisseurs différentes (50-100-400 nm) ont été caractérisées dans les conditions de potentiel les plus drastiques, c'est-à-dire avec un potentiel de fin de décharge de 20 mV (Figure 2.50). Alors que les électrodes de 50 et de 100 nm se comportent de manière identique, l'effet mémoire n'a pu être mesuré pour l'électrode de 400 nm, mais cette dernière travaille sur une capacité spécifique plus faible. En effet, le faible coefficient de diffusion du lithium dans le silicium à température ambiante empêche l'électrode d'être lithiée de manière homogène dans toute cette épaisseur, la surface étant plus riche en lithium que le cœur de l'électrode. Ainsi, le potentiel mesuré de l'électrode atteint la consigne basse de tension de manière prématurée en termes de taux de lithium inséré par rapport aux couches plus fines. Ce résultat tend à montrer que le potentiel de fin de décharge n'est pas, en soi, le paramètre clef à l'origine de l'effet mémoire.

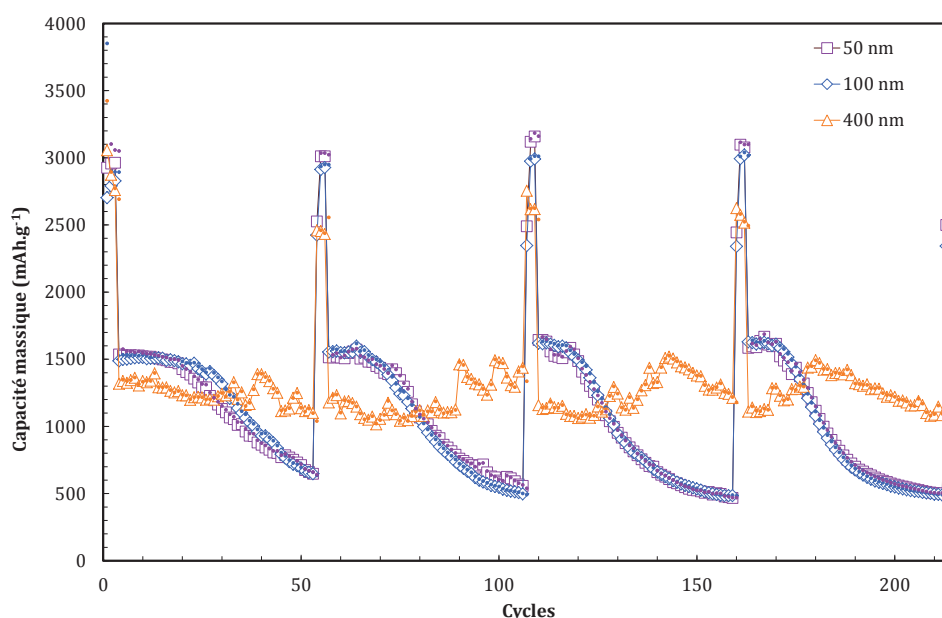


Figure 2.50 : Influence de l'épaisseur de l'électrode sur l'effet mémoire. Le potentiel de fin de décharge est fixé à 20 mV. Les marqueurs vides et les points correspondent, respectivement, à la capacité chargée et déchargée.

#### 2.4.2.4 Durée du floating de potentiel

Il est possible de s'affranchir de la limitation induite par la diffusion du lithium et de contrôler la teneur en lithium inséré en appliquant un floating en fin d'insertion. Ainsi, si le potentiel est maintenu en fin d'insertion à 20 mV pendant 30 minutes, 2 heures ou 8 heures, pour une électrode de 400 nm, l'effet mémoire est systématiquement observé (Figure 2.51).

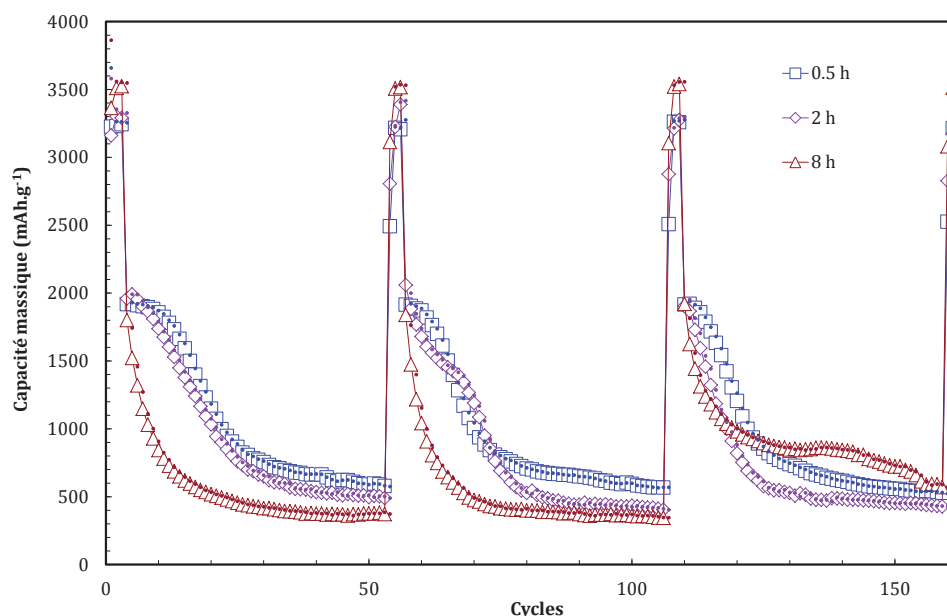


Figure 2.51 : Influence de la durée d'un floating à 20 mV pour une électrode de 400 nm. Les marqueurs vides et les points correspondent, respectivement, à la capacité chargée et déchargée.

Lors du floating, le lithium peut diffuser plus profondément dans la matière active, permettant ainsi d'atteindre des capacités chargées supérieures à  $1800 \text{ mAh.g}^{-1}$  lors du premier cycle limité. De plus, lors du cyclage limité, plus la durée du floating est importante, plus la perte de capacité associée à l'effet mémoire est rapide, même si les capacités chargées lors du premier cycle limité sont identiques. Après un floating de 2 heures (et 8 heures) à 20 mV, la signature électrochimique de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  est clairement observée. Elle se manifeste par un plateau légèrement en deçà de 440 mV correspondant à l'oxydation (délithiation) de cette phase cristallisée (Figure 2.52a). Après un floating de 30 minutes à 20 mV, le profil électrochimique est analogue à celui observé pour les électrodes de plus faible épaisseur, bien qu'aucune preuve de la formation de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  ne soit observable (Figure 2.52b). Le profil de la première charge complète après le cyclage limité est clairement différent de celui des cycles de contrôle suivants (en dessous de 600 mV), où la plus grande partie du lithium est extraite au-delà de 440 mV, mais sans l'apparition de plateau, et pouvant être décrit de manière générique comme de type 'solution solide'.



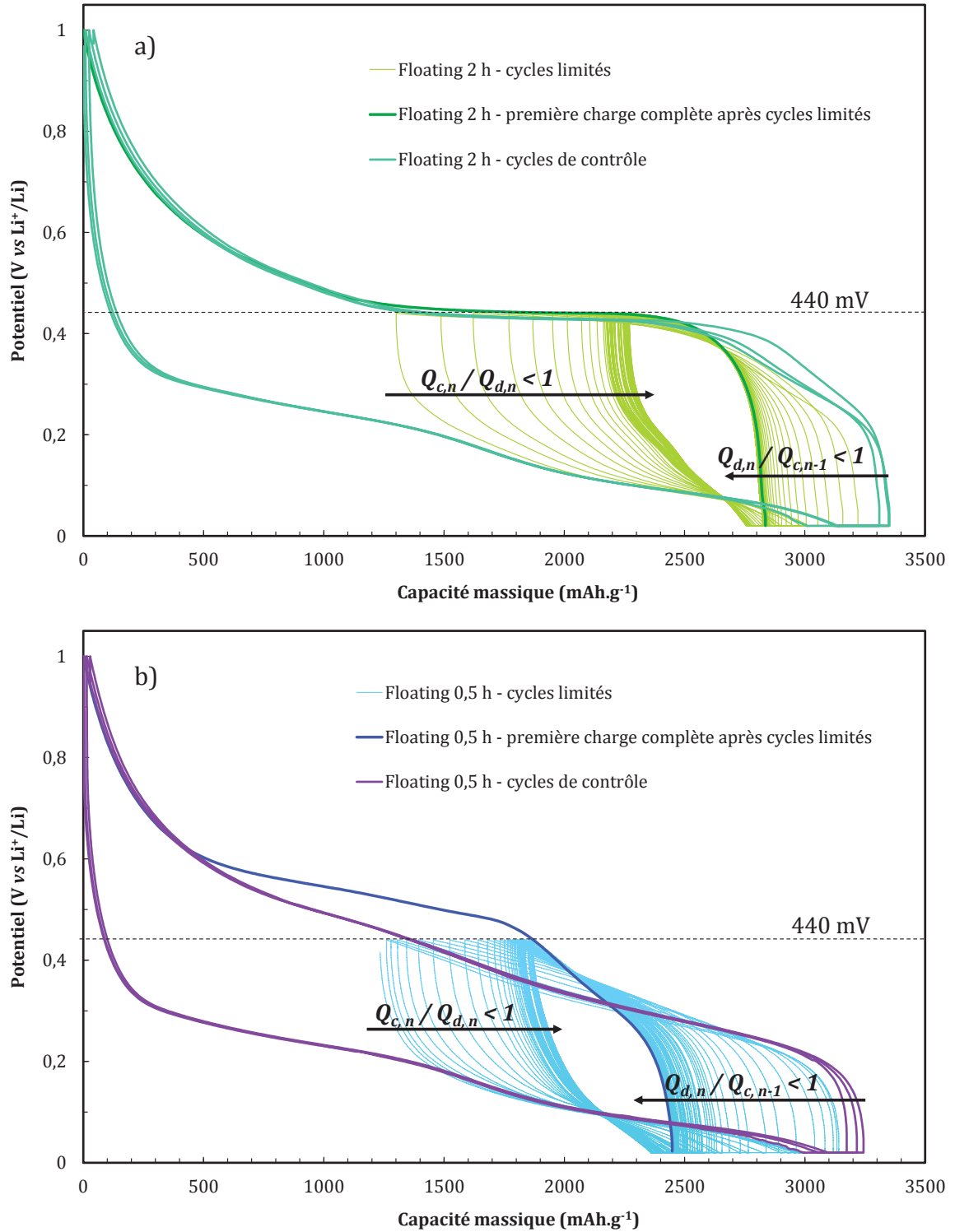


Figure 2.52 : Évolution du profil électrochimique de l'électrode de silicium de 400 nm avec un floating de a) 2 heures et b) 30 min en fin de décharge.

### 2.4.3. Discussion sur l'effet mémoire

L'effet mémoire a également pu être mis en évidence par voltampérométrie cyclique sur une électrode de 100 nm de silicium (Figure 2.53), dans les mêmes conditions de potentiel que la Figure 2.48. Ainsi, il est possible de déterminer que la perte de capacité est associée à une

diminution d'intensité à la fois des étapes de réduction (à 80 mV) et d'oxydation (à 300 mV). De plus, les cycles de contrôle avant et après le cyclage limité sont totalement superposables, confirmant ainsi le caractère totalement réversible de la perte de capacité imputée à l'effet mémoire. La première charge complète après le cyclage limité montre que l'extraction électrochimique du lithium accumulé est décalée vers les plus hauts potentiels. De plus, le nombre de cycles limités influe particulièrement sur le profil de cette charge. En effet, après 15 cycles limités, l'oxydation se fait principalement autour de 480 mV, alors qu'après 50 cycles limités, celle-ci est décalée vers des potentiels nettement supérieurs à 500 mV. L'allure du profil du cycle complet après 15 cycles limités est quasiment le même que celui observé pour les cycles de contrôle, mais l'intensité du pic d'oxydation est plus importante, alors qu'après 50 cycles, le pic d'oxydation qui est alors plus intense apparaît être la somme d'au moins deux pics (au-delà de 500 mV), ce qui est en accord avec le profil de la courbe galvanostatique (Figure 2.52b).

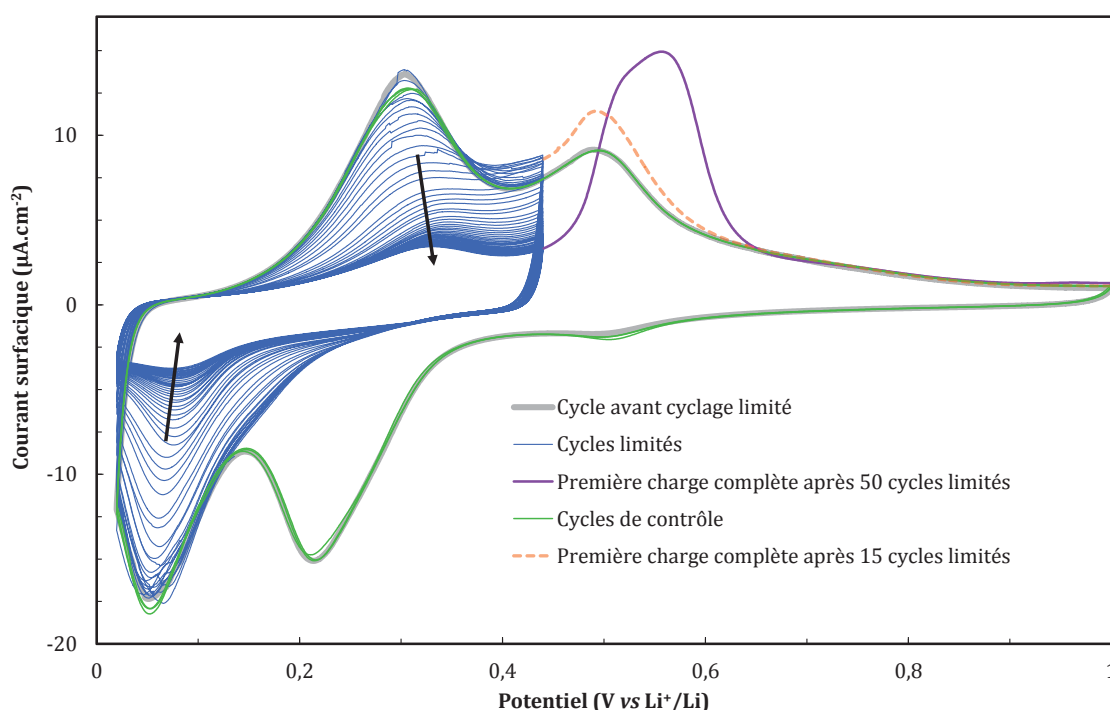


Figure 2.53 : Voltampérométrie cyclique d'une électrode de silicium de 100 nm. Les cycles limités sont réalisés entre 20 mV et 440 mV, alors que les autres cycles avant et après ces cycles limités sont réalisés entre 20 mV et 1 V.

L'écart en potentiel entre le pic d'oxydation du cycle de contrôle et de la première charge complète après 50 cycles limités résulte d'une forte augmentation de l'impédance en fin de cyclage limité. Il n'a cependant pas été possible de dissocier les contributions respectives de la SEI et du transfert de charge. Néanmoins, le fait que le potentiel après 4 heures de relaxation (courbe rouge, Figure 2.54) soit toujours supérieur à celui des cycles standards (toujours après 4 heures de relaxation) (courbe bleue, Figure 2.54), montre que l'écart correspond essentiellement à une valeur du potentiel d'équilibre de l'électrode.

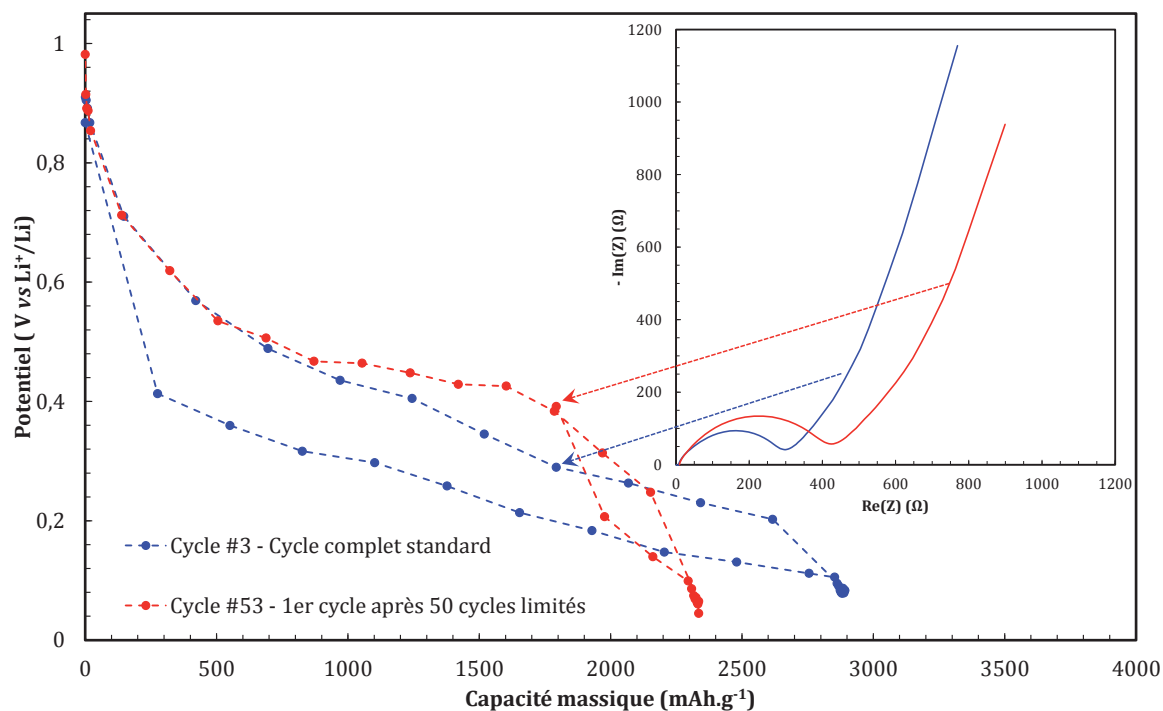


Figure 2.54 : Valeurs de potentiel mesurées après 4 heures de relaxation lors d'un cyclage GITT d'une couche mince de silicium de 100 nm (électrolyte binaire avec 2 % VC, régime de C/8) et spectres d'impédance correspondant à un état de charge de 1800 mAh.g<sup>-1</sup>, en désinsertion. Les fréquences caractéristiques sont comparables, de l'ordre de 120 Hz dans les deux cas. Le cycle #3 représente un cycle standard, alors que le cycle #53 intervient à la fin de 50 cycles limités entre 20 mV et 440 mV.

Cette étude s'est focalisée sur l'évolution des cycles limités lors du cyclage galvanostatique (Figure 2.55) dans le but de déterminer l'origine de la perte de capacité et, en particulier, vérifier si cette dernière pouvait être due à l'existence d'alliages Li<sub>x</sub>Si riches en lithium qui ne peuvent être oxydé à un potentiel inférieur à 440 mV.

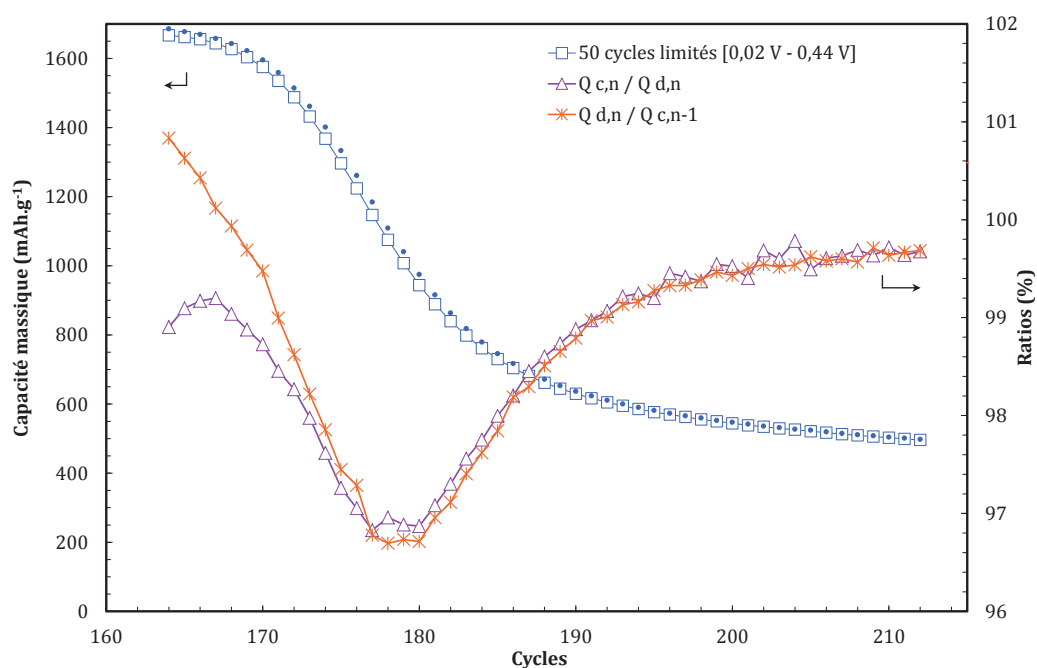


Figure 2.55 : Zoom de la Figure 2.48 incluant l'évolution du rendement faradique ( $Q_{c,n} / Q_{d,n}$ ) et du rapport capacité déchargée sur la capacité chargée au cycle précédent ( $Q_{d,n} / Q_{c,n-1}$ ).

Il apparait donc que la perte de capacité mesurée lors du cyclage limité provient de deux aspects distincts :

- Le premier est une forte chute du rendement faradique ( $Q_{c,n} / Q_{d,n}$ , correspondant au rapport de la capacité chargée au cycle  $n$  sur la capacité déchargée au même cycle) qui atteint 97 % au point d'inflexion de la courbe capacité =  $f(n_{\text{cycles}})$ . Ce résultat montre simplement qu'une partie du lithium inséré à des potentiels inférieurs à 440 mV ne peut pas être totalement désinsérée en deçà de ce potentiel limite. La Figure 2.56 illustre la zone associée au premier pic en oxydation ne pouvant être délithiée avec un potentiel limite de 440 mV.
- Le second aspect provient du rapport  $Q_{d,n} / Q_{c,n-1}$  (correspondant au rapport de la capacité déchargée au cycle  $n$  sur la capacité chargée au cycle précédent). Sa valeur, initialement supérieure à 1, tend à décroître pour atteindre 97 % au point d'inflexion de la courbe capacité =  $f(n_{\text{cycles}})$ . Ceci signifie donc que l'électrode n'est pas capable d'insérer autant de lithium qu'elle vient d'en extraire. Ce résultat permet d'expliquer la plus faible capacité mesurée lors de la première charge après le cyclage limité que lors des cycles de contrôle suivants. De plus, le maintien à 20 mV en fin d'insertion pendant plusieurs heures ne modifie pas ce comportement. Ceci tend donc à exclure la possible contribution d'une augmentation de la résistivité ionique de la matière active. Comme indiqué précédemment, le seul effet du floating consiste à augmenter le taux de lithium moyen dans l'électrode. Dans le même esprit, une décharge jusqu'à 0 V (au lieu de 20 mV) après plusieurs cycles limités ne permet pas non plus d'insérer plus de lithium de manière significative.

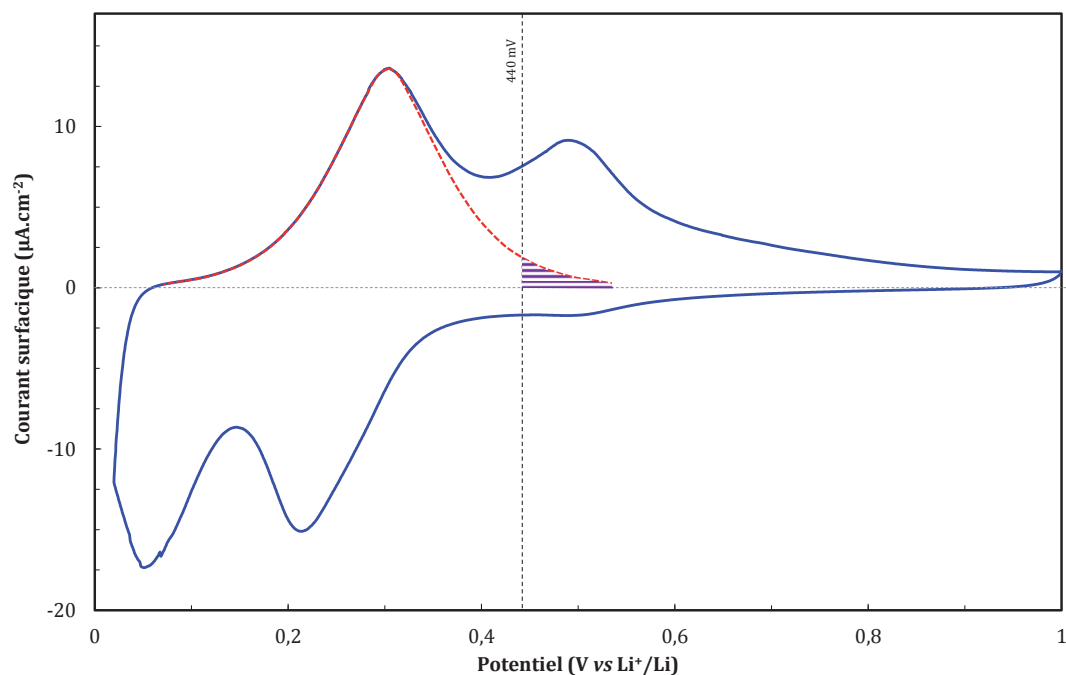


Figure 2.56 : Voltampérométrie cyclique d'une électrode de silicium de 100 nm, à  $20 \mu\text{V.s}^{-1}$ . La courbe rouge correspond à la déconvolution du premier pic d'oxydation. La zone hachurée en violet représente la quantité de matière associée à ce pic qui n'est pas oxydée en fixant une limite à 440 mV.

Ces différents résultats semblent montrer que le taux de lithiation élevé couplé au temps passé à des potentiels réducteurs favorise une évolution structurale qui conduit à une (des) phase(s) thermodynamiquement stable(s) dans cette fenêtre de potentiel. Ainsi, aucun enrichissement en lithium de cette phase ne semble être possible, ce qui pourrait expliquer la difficulté à insérer au moins autant de lithium que ce qui est extrait au cycle précédent. De plus, la bonne stabilité de cette phase rend plus difficile son oxydation, ce qui provoque une augmentation du potentiel d'oxydation par rapport à celui mesuré lors d'un fonctionnement standard, ce qui correspond à l'écart en potentiel lors de la première charge après un cyclage limité par rapport aux cycles de contrôle entre 440 et 600 mV.

#### 2.4.4. Bilan

Pour conclure, l'effet mémoire a été mis en évidence si le potentiel de fin de décharge est inférieur ou égal à 50 mV. Néanmoins, il s'avère que le potentiel n'est pas en soi le paramètre clé déclenchant ce phénomène. Il s'agit en réalité de la quantité de lithium insérée, qui dépend du potentiel de fin d'insertion, du régime de courant, de la durée du floating, de l'épaisseur de la couche, mais également du nombre de cycles (favorisant l'apparition de fissures dans la couche mince). Ainsi, si une quantité de lithium suffisante est insérée, une chute progressive de la capacité est observée, caractérisée par une insertion et une extraction du lithium de moins en moins efficace et accompagnée par une évolution du profil électrochimique. Ce phénomène a clairement été mis en évidence avec l'apparition de la phase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , mais également pour une composition riche en lithium n'ayant visiblement pas conduit à la formation de cette phase. Des caractérisations par MET n'ont cependant pas permis de mettre en évidence la formation d'une phase riche en lithium lors du cyclage limité, vraisemblablement du fait de la trop grande sensibilité de ces alliages au faisceau électronique.

L'effet mémoire du silicium a également été observé dans le cas de microaccumulateurs, face à une électrode positive lithiée<sup>[41]</sup>. Une chute de capacité est en effet mesurée lorsque le microaccumulateur est cyclé sur une plage réduite de potentiel (Figure 2.57). Cette perte de capacité est totalement réversible et récupérée lorsque le potentiel de décharge est amené à 0 V. Ces résultats indiquent que l'électrolyte liquide et la fissuration de l'électrode ne sont pas impliqués dans l'effet mémoire et que seul le comportement intrinsèque du silicium conduit à cette perte de capacité réversible.

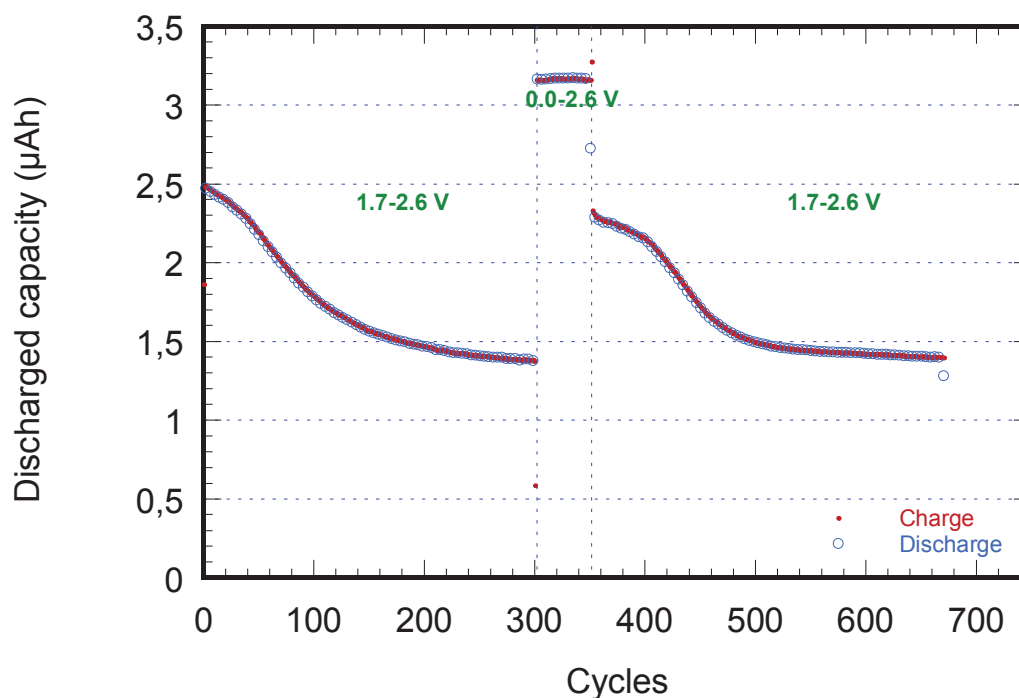


Figure 2.57 : Évolution de la capacité d'un microaccumulateur composé d'une électrode positive lithiée et d'une couche mince de silicium en tant qu'électrode négative selon la fenêtre de potentiel<sup>[41]</sup>.

L'effet mémoire peut cependant facilement être évité dans un système complet par un dimensionnement adapté des électrodes. Il est en effet possible de contraindre l'électrode de silicium à opérer au-dessus de 100 mV (ce qui correspond, dans notre cas, à une capacité de l'ordre de 2000 mAh.g<sup>-1</sup>) en la surdimensionnant en termes de capacité théorique accessible par rapport à l'électrode positive lithiée. Ce surdimensionnement de l'électrode va par ailleurs dans le sens d'une amélioration de la cyclabilité du fait que les variations volumiques sont plus limitées. Cet effet bénéfique a déjà été montré dans plusieurs études<sup>[42-44]</sup>. De plus, comme il l'a été mentionné dans le chapitre 1, le fait d'augmenter la capacité spécifique de l'électrode négative au-delà de 2000 mAh.g<sup>-1</sup> n'améliore par la suite que très peu la capacité massique de l'accumulateur complet. Au-delà, ce surdimensionnement de l'électrode de silicium tendra à réduire significativement le gain en énergie spécifique que pourrait apporter le silicium.

Cette solution devient cependant peu adaptée dans le cas d'une dilution du silicium dans une matrice inactive (en écartant le fait que la matrice inactive influe sur l'effet mémoire), ou dans le cas d'une prélithiation<sup>[45]</sup> du silicium. La dilution de la matière active impose le fait que le silicium doit travailler sur une large gamme de capacité (généralement au-delà de 2000 mAh.g<sup>-1</sup> de silicium) afin de maintenir un intérêt significatif en termes de capacité et d'énergie spécifiques. La stratégie de prélithiation permet, elle, d'assurer une quantité supplémentaire de lithium actif au sein de l'accumulateur dans le but de compenser les pertes irréversibles. Cependant, cette stratégie impose au silicium de travailler sur une gamme de composition riche en lithium (tout du moins pour un certain nombre de cycles) et le rend d'autant plus sensible à une baisse de capacité due à l'effet mémoire.



Une autre solution qui impliquerait une oxydation systématique de l'électrode de silicium au-delà de 600 mV semble peu envisageable d'un point de vue pratique, même si cela a déjà pu être géré dans le cas des accumulateurs à base de nickel<sup>[39]</sup>.

Quoi qu'il en soit, l'effet mémoire aura une incidence sur la conception du BMS (Battery Management System). L'effet mémoire pourrait en effet générer des informations erronées au niveau du BMS en abaissant le potentiel global de la batterie dû à une polarisation plus importante de l'électrode de silicium lors de la décharge (de l'accumulateur). Ainsi, le BMS en déduirait une baisse de l'état de charge prématurée malgré une recharge proche, pouvant alors être interprétée comme un dysfonctionnement de l'accumulateur. De plus, la baisse d'efficacité de l'insertion de lithium dans le silicium conduirait à une sur-polarisation lors de la charge de la batterie, ayant pour conséquence de limiter l'état de charge réel.

## 2.5. Conclusion

L'étude du comportement électrochimique du silicium, sous forme de couche mince en électrolyte liquide, a permis de mettre en évidence et d'étudier plusieurs phénomènes difficilement mesurables dans le cas des électrodes composites en l'état actuel de leurs performances. Il a ainsi été possible de comprendre plusieurs aspects des interactions entre le silicium et l'électrolyte liquide, la formulation de ce dernier influant grandement sur les performances électrochimiques du silicium. Ceci provient de la qualité de la SEI et de sa capacité à conserver ses propriétés passivantes tout en s'accommodant aux fortes variations volumiques que subit la matière active. Les améliorations réalisées dans ces travaux, notamment par l'utilisation d'un additif de passivation, restent insuffisantes pour envisager sereinement l'utilisation du silicium dans un accumulateur commercial. Le principal problème reste l'écart à l'unité du rendement faradique dont l'origine provient essentiellement de l'utilisation d'électrons (et éventuellement d'ions  $\text{Li}^+$ ) dans des processus irréversibles à l'interface électrode/électrolyte. La décohésion de la matière active, souvent donnée comme responsable des mauvaises performances électrochimiques du silicium, n'est responsable « que » d'environ 25 % de cet écart à l'unité du rendement faradique.

La bonne cyclabilité du silicium sous forme de couche mince a également permis de mettre en évidence la présence d'un effet mémoire dans des conditions particulières. Bien qu'il n'ait pas été possible de déterminer de manière univoque son origine d'un point de vue physico-chimique et structural, ces travaux permettent d'anticiper ces conditions d'apparition afin de le prendre en compte dans le dimensionnement d'un accumulateur (ou microaccumulateur) complet à base de silicium. Des analyses RMN et PDF pourraient néanmoins donner plus d'informations quant à l'occurrence de cet effet mémoire.

## Références bibliographiques

- [1]. Phan V. P. Etude et developpement de couches minces de type  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  pour une utilisation comme électrode négative dans les microbatteries Li-ion. *Université Bordeaux I*, **2010**.
- [2]. Yen Y.-C., Chao S.-C., Wu H.-C., Wu N.-L., **Study on Solid-Electrolyte-Interphase of Si and C-Coated Si Electrodes in Lithium Cells**, *Journal of The Electrochemical Society* (**2009**), 156 (2), p. A95.
- [3]. Xu K., von Cresce A., **Interfacing electrolytes with electrodes in Li ion batteries**, *Journal of Materials Chemistry* (**2011**), 21 (27), p. 9849.
- [4]. Profatilova I., Choi N., Yew K., Choi W., **The effect of ethylene carbonate on the cycling performance of a Si electrode**, *Solid State Ionics* (**2008**), 179 (40), p. 2399.
- [5]. Philippe B., Dedryvère R., Allouche J., Lindgren F., Gorgoi M., Rensmo H., Gonbeau D., Edström K., **Nanosilicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Interfacial Mechanisms Studied by Hard and Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy**, *Chemistry of Materials* (**2012**), 24 (6), p. 1107.
- [6]. Delpuech N., Dupré N., Mazouzi D., Gaubicher J., Moreau P., Bridel J. S., Guyomard D., Lestriez B., **Correlation between irreversible capacity and electrolyte solvents degradation probed by NMR in Si-based negative electrode of Li-ion cell**, *Electrochemistry Communications* (**2013**), 33, p. 72.
- [7]. Chen L., Wang K., Xie X., Xie J., **Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries**, *Journal of Power Sources* (**2007**), 174 (2), p. 538.
- [8]. Chen L., Wang K., Xie X., Xie J., **Enhancing Electrochemical Performance of Silicon Film Anode by Vinylene Carbonate Electrolyte Additive**, *Electrochemical and Solid-State Letters* (**2006**), 9 (11), p. A512.
- [9]. Hu Y. S., Demir-Cakan R., Titirici M. M., Muller J. O., Schlogl R., Antonietti M., Maier J., **Superior storage performance of a  $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$  nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries**, *Angewandte Chemie* (**2008**), 47 (9), p. 1645.
- [10]. Lv R., Yang J., Wang J., NuLi Y., **Electrodeposited porous-microspheres Li-Si films as negative electrodes in lithium-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (**2011**), 196 (8), p. 3868.
- [11]. Profatilova I. A., Stock C., Schmitz A., Passerini S., Winter M., **Enhanced thermal stability of a lithiated nano-silicon electrode by fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate**, *Journal of Power Sources* (**2013**), 222, p. 140.
- [12]. Lin Y. M., Klavetter K. C., Abel P. R., Davy N. C., Snider J. L., Heller A., Mullins C. B., **High performance silicon nanoparticle anode in fluoroethylene carbonate-based electrolyte for Li-ion batteries**, *Chemical communications* (**2012**), 48 (58), p. 7268.
- [13]. Etacheri V., Haik O., Goffer Y., Roberts G. A., Stefan I. C., Fasching R., Aurbach D., **Effect of fluoroethylene carbonate (FEC) on the performance and surface chemistry of Si-nanowire Li-ion battery anodes**, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* (**2012**), 28 (1), p. 965.
- [14]. Choi N.-S., Yew K. H., Lee K. Y., Sung M., Kim H., Kim S.-S., **Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode**, *Journal of Power Sources* (**2006**), 161 (2), p. 1254.
- [15]. Chockla A. M., Klavetter K. C., Mullins C. B., Korgel B. A., **Tin-Seeded Silicon Nanowires for High Capacity Li-Ion Batteries**, *Chemistry of Materials* (**2012**), 24 (19), p. 3738.
- [16]. Han G.-B., Ryou M.-H., Cho K. Y., Lee Y. M., Park J.-K., **Effect of succinic anhydride as an electrolyte additive on electrochemical characteristics of silicon thin-film electrode**, *Journal of Power Sources* (**2010**), 195 (11), p. 3709.
- [17]. Li Y., Xu G., Yao Y., Xue L., Zhang S., Lu Y., Toprakci O., Zhang X., **Improvement of cyclability of silicon-containing carbon nanofiber anodes for lithium-ion batteries by employing succinic anhydride as an electrolyte additive**, *Journal of Solid State Electrochemistry* (**2013**), 17 (5), p. 1393.
- [18]. Han G.-B., Lee J.-N., Choi J. W., Park J.-K., **Tris(pentafluorophenyl) borane as an electrolyte additive for high performance silicon thin film electrodes in lithium ion batteries**, *Electrochimica Acta* (**2011**), 56 (24), p. 8997.
- [19]. Saito M., Yamada T., Yodoya C., Kamei A., Hirota M., Takenaka T., Tasaka A., Inaba M., **Influence of Li diffusion distance on the negative electrode properties of Si thin flakes for Li secondary batteries**, *Solid State Ionics* (**2012**), 225, p. 506.
- [20]. El Ouatani L., Dedryvère R., Siret C., Biensan P., Reynaud S., Iratçabal P., Gonbeau D., **The Effect of Vinylene Carbonate Additive on Surface Film Formation on Both Electrodes in Li-Ion Batteries**, *Journal of The Electrochemical Society* (**2009**), 156 (2), p. A103.

- [21]. Xu K., **Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries**, *Chemical Reviews* (2004), 104 (10), p. 4303.
- [22]. Martin L., Martinez H., Ulldemolins M., Pecquenard B., Le Cras F., **Evolution of the Si electrode/electrolyte interface in lithium batteries characterized by XPS and AFM techniques: The influence of vinylene carbonate additive**, *Solid State Ionics* (2012), 215, p. 36.
- [23]. Li J., Dozier A. K., Li Y., Yang F., Cheng Y.-T., **Crack Pattern Formation in Thin Film Lithium-Ion Battery Electrodes**, *Journal of The Electrochemical Society* (2011), 158 (6), p. A689.
- [24]. Lu B., Song Y., Guo Z., Zhang J., **Modeling of progressive delamination in a thin film driven by diffusion-induced stresses**, *International Journal of Solids and Structures* (2013), 50 (14-15), p. 2495.
- [25]. Qu D., **The ac impedance studies for porous MnO<sub>2</sub> cathode by means of modified transmission line model**, *Journal of power sources* (2001), 102 (1), p. 270.
- [26]. Wang Y., Nakamura S., Tasaki K., Balbuena P., **Theoretical studies to understand surface chemistry on carbon anodes for lithium-ion batteries: how does vinylene carbonate play its role as an electrolyte additive?**, *Journal of the American Chemical Society* (2002), 124 (16), p. 4408.
- [27]. Yixuan W., Perla B. B., **Theoretical Insights into the Reductive Decompositions of Propylene Carbonate and Vinylene Carbonate: Density Functional Theory Studies**, *The Journal of Physical Chemistry B* (2002), 106, p. 4486.
- [28]. David L., Thomas R., *Handbook of Batteries*, 3<sup>rd</sup> Edition. McGraw-Hill: 2002.
- [29]. Gauthier M., Danet J., Lestriez B., Roué L., Guyomard D., Moreau P., **Nanoscale compositional changes during first delithiation of Si negative electrodes**, *Journal of Power Sources* (2013), 227, p. 237.
- [30]. Wilhelm H. A., Marino C., Darwiche A., Monconduit L., Lestriez B., **Significant electrochemical performance improvement of TiSnSb as anode material for Li-ion batteries with composite electrode formulation and the use of VC and FEC electrolyte additives**, *Electrochemistry Communications* (2012), 24, p. 89.
- [31]. Mazouzi D., Delpuech N., Oumellal Y., Gauthier M., Cerbelaud M., Gaubicher J., Dupré N., Moreau P., Guyomard D., Roué L., Lestriez B., **New insights into the silicon-based electrode's irreversibility along cycle life through simple gravimetric method**, *Journal of Power Sources* (2012), 220, p. 180.
- [32]. Marino C., Fullenwarth J., Monconduit L., Lestriez B., **Diagnostic of the failure mechanism in NiSb<sub>2</sub> electrode for Li battery through analysis of its polarization on galvanostatic cycling**, *Electrochimica Acta* (2012), 78, p. 177.
- [33]. Xiao Y., Hao D., Chen H., Gong Z., Yang Y., **Economical synthesis and promotion of the electrochemical performance of silicon nanowires as anode material in li-ion batteries**, *ACS applied materials & interfaces* (2013), 5 (5), p. 1681.
- [34]. Wang B., Li X., Zhang X., Luo B., Zhang Y., Zhi L., **Contact-Engineered and Void-Involved Silicon/Carbon Nanohybrids as Lithium-Ion-Battery Anodes**, *Advanced materials* (2013), p. 1.
- [35]. Zhao K., Pharr M., Hartle L., Vlassak J. J., Suo Z., **Fracture and debonding in lithium-ion batteries with electrodes of hollow core-shell nanostructures**, *Journal of Power Sources* (2012), 218, p. 6.
- [36]. Wu H., Zheng G., Liu N., Carney T. J., Yang Y., Cui Y., **Engineering empty space between Si nanoparticles for lithium-ion battery anodes**, *Nano letters* (2012), 12 (2), p. 904.
- [37]. Wu H., Cui Y., **Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries**, *Nano Today* (2012), 7 (5), p. 414.
- [38]. Wu H., Chan G., Choi J., Ryu I., Yao Y., McDowell M., Lee S., Jackson A., Yang Y., Hu L., Cui Y., **Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control**, *Nature nanotechnology* (2012), 7 (5), p. 310.
- [39]. Sato Y., Secondary Batteries – Nickel Systems | Memory Effect. In *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier ed.; 2009; p. 534.
- [40]. Mc Dowall J., Memory effect in stationary Ni-Cd batteries? Forget about it! In *Battcon*, 2003;
- [41]. Le Cras F., Martin S., Salot R., Pecquenard B., Ulldemolins M. P., V.P. , Guy-Bouyssou D., Lead-free solder reflowable all-solid-state lithium-ion microbatteries for microelectronic systems. In *MRS meeting*, Boston, 2012;
- [42]. Li J., Dahn J. R., **An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si**, *Journal of The Electrochemical Society* (2007), 154 (3), p. A156.
- [43]. Obrovac M. N., Krause L. J., **Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder**, *Journal of The Electrochemical Society* (2007), 154, p. A103.

- [44]. Mazouzi D., Lestriez B., Roué L., Guyomard D., **Silicon Composite Electrode with High Capacity and Long Cycle Life**, *Electrochemical and Solid-State Letters* **(2009)**, 12, p. A215.
- [45]. Kulova T. L., Skundin A. M., **Elimination of irreversible capacity of amorphous silicon: direct contact of the silicon and lithium metal**, *Russian Journal of Electrochemistry* **(2010)**, 46 (4), p. 470.

## ***Chapitre 3 : Étude du germanium en film mince en tant qu'électrode négative pour microaccumulateurs Li-ion***

<b>3.1. Introduction .....</b>	<b>141</b>
<b>3.2. État de l'art.....</b>	<b>142</b>
<b>3.3. Synthèse des couches minces de germanium.....</b>	<b>145</b>
<b>3.4. Étude du comportement électrochimique en électrolyte liquide .....</b>	<b>145</b>
3.4.1. Comportement électrochimique .....	146
3.4.1.1 Processus d'insertion/désinsertion .....	146
3.4.1.2 Comportement électrochimique et tenue en cyclage.....	146
3.4.1.3 Autodécharge .....	151
3.4.1.4 Effet mémoire .....	153
3.4.2. Caractérisations physicochimiques .....	156
3.4.2.1 Évolution morphologique .....	156
3.4.2.2 Étude de la SEI par spectroscopie XPS.....	157
<b>3.5. Conclusion.....</b>	<b>159</b>
<b>3.6. Références bibliographiques .....</b>	<b>160</b>





### 3.1. Introduction

Le germanium n'a été que peu étudié pour une application en tant qu'électrode négative pour accumulateur Li-ion, à cause de son coût élevé. Cependant, ces performances théoriques voisines de celle du silicium en font également un excellent candidat pour des applications spécifiques nécessitant une faible quantité de matière, telles que les microaccumulateurs. Sa capacité massique, nettement inférieure à celle du silicium ( $1385 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  contre  $3579 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ), n'est pas problématique dans ce type d'application où la capacité volumique est privilégiée ( $737 \text{ } \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  pour  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ , voisine de celle obtenue pour  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  avec  $834 \text{ } \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ ). Le germanium possède un potentiel de travail relativement faible ( $< 1 \text{ V}$ ), un coefficient de diffusion du lithium environ 100 fois plus élevé que celui du silicium<sup>[1, 2]</sup>, une conductivité électronique supérieure de 4 ordres de grandeur<sup>[2, 3]</sup>, et est caractérisé par des variations volumiques légèrement plus faibles (Figure 3.1). De plus, sa cyclabilité en électrolyte liquide est excellente et bien plus stable que celle du silicium (Figure 3.2) augurant de probables bonnes performances en système tout solide. Aucune étude ne fait mention d'un effet mémoire à son sujet, ceci pouvant présenter un intérêt par rapport au silicium le cas échéant. Pour toutes ces raisons, le germanium se présente donc comme une alternative intéressante au silicium.

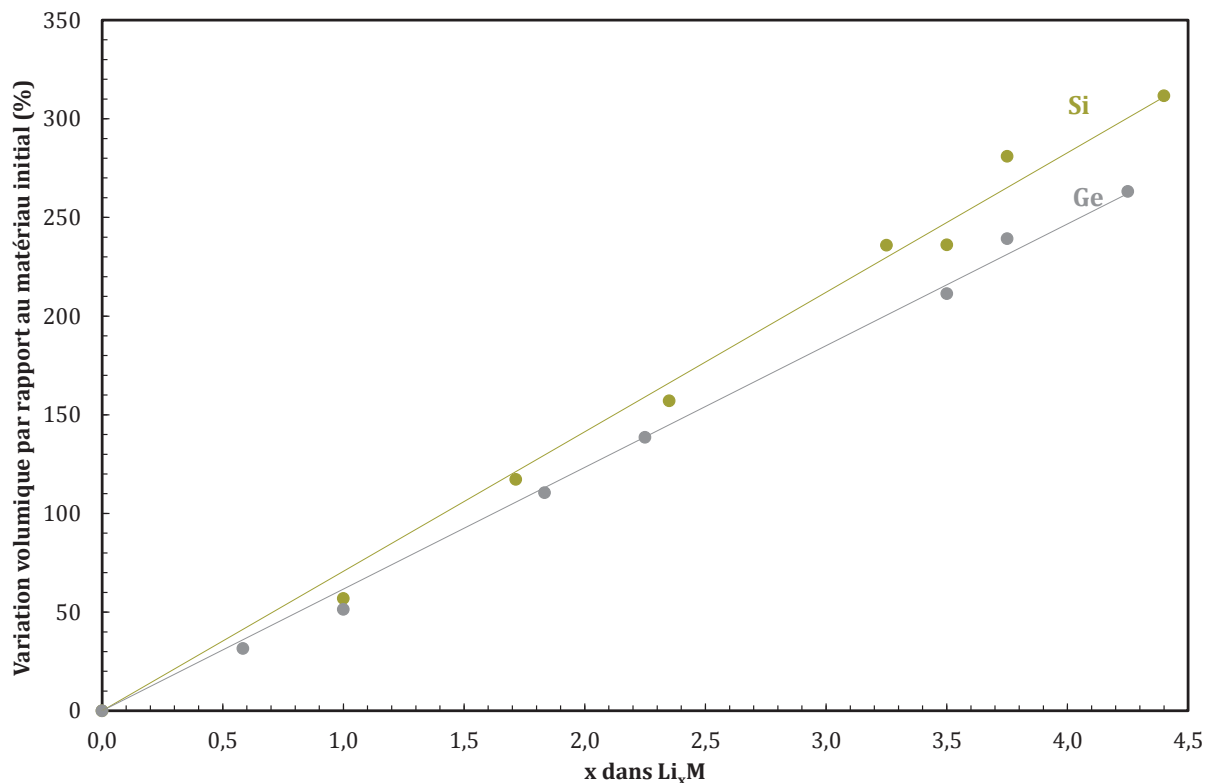


Figure 3.1 : Variations volumiques des phases cristallines  $\text{Li}_x\text{Si}$  et  $\text{Li}_x\text{Ge}$  en fonction de la teneur en lithium.

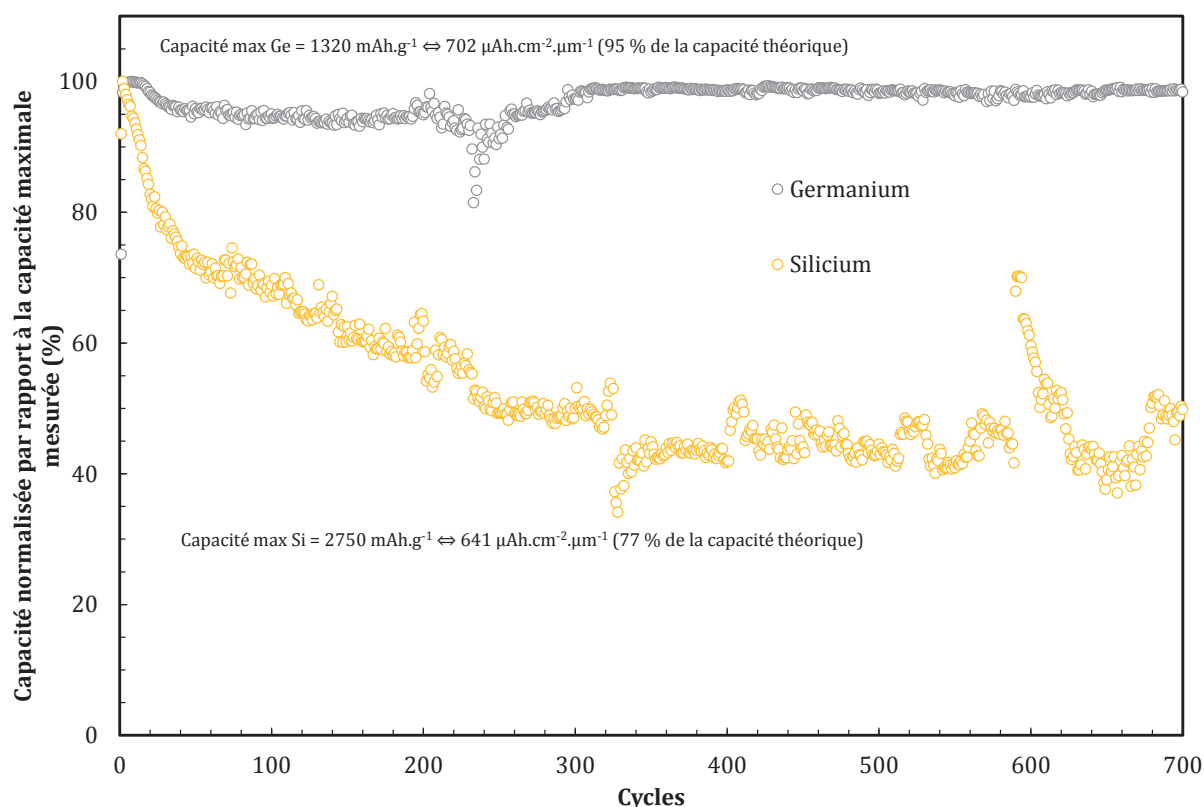


Figure 3.2 : Capacités normalisées par rapport à la capacité maximale mesurée d'électrodes de silicium et de germanium de 500 nm, cyclées à un régime de  $C/4$  en électrolyte liquide (1 M  $\text{LiPF}_6$  dans EC/DMC 1v/1v + 5 % VC). Les 'accidents' à 240 cycles pour le germanium et 320 cycles pour le silicium correspondent à des coupures accidentelles du réseau électrique.

### 3.2. État de l'art

À l'instar du silicium, plusieurs phases cristallines  $\text{Li}_x\text{Ge}$  peuvent être obtenues à température ambiante (**Error! Reference source not found.**) :  $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ ,  $\text{LiGe}$ ,  $\text{Li}_{11}\text{Ge}_6$ ,  $\text{Li}_9\text{Ge}_4$ ,  $\text{Li}_7\text{Ge}_2$ ,  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  et  $\text{Li}_{17}\text{Ge}_4$ . Cependant, des doutes subsistent quant à l'existence réelle de  $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$  et  $\text{Li}_{11}\text{Ge}_6$ <sup>[4]</sup>. Il a longtemps été considéré que la phase la plus riche en lithium était la phase  $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$ <sup>[4, 5]</sup>. Récemment il a été montré que la composition la plus riche en lithium est en réalité  $\text{Li}_{17}\text{Ge}_4$ <sup>[6]</sup>. Seule la phase  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  a pu être obtenue électrochimiquement<sup>[3]</sup>. Il convient de noter que cette phase apparaît clairement dans le diagramme de phase, contrairement à  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  qui est considérée comme une phase métastable.

La présence d'une succession de domaines biphasés laisse prédire une courbe potentiel-composition constituée d'une succession d'équipotentiellées (**Error! Reference source not found.** courbe verte). En pratique, de la même manière que pour le silicium, une réponse de type « solution solide » est généralement mesurée à température ambiante (**Error! Reference source not found.** courbe rouge). Il convient de noter que la cristallisation de la phase  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  intervient de manière aléatoire (**Error! Reference source not found.** courbe bleue) et se traduit au retour en oxydation par la présence d'un large plateau autour de 500 mV. Ce point sera détaillé plus tard dans ce chapitre.

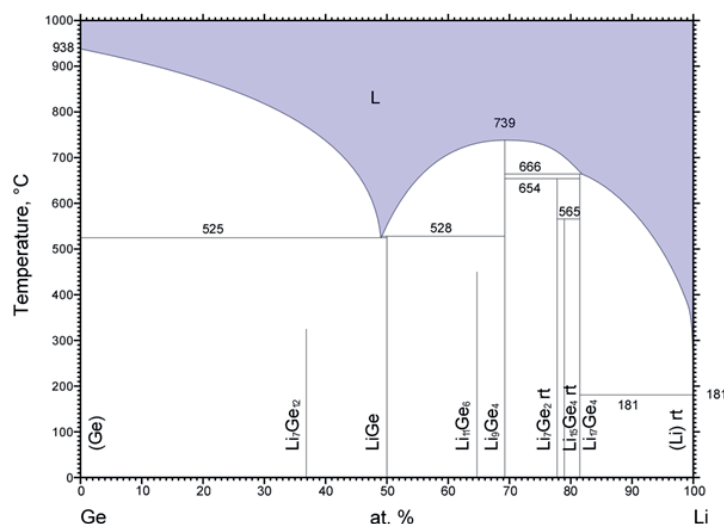
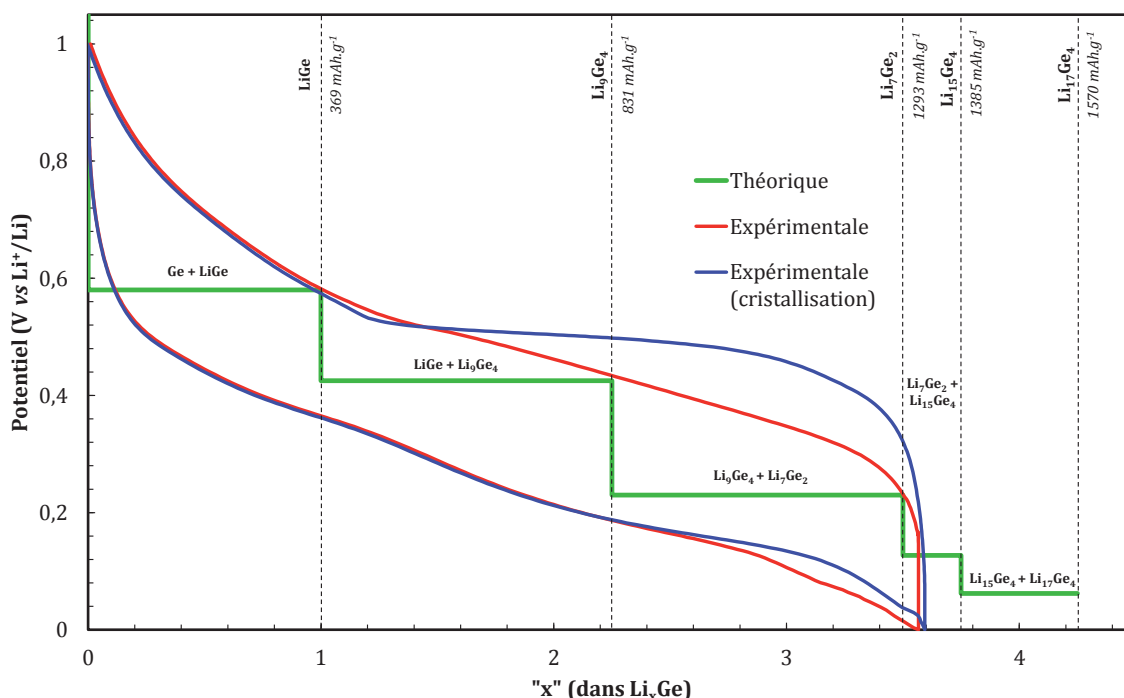


Figure 3.3 : Diagramme binaire du système germanium-lithium (réf. Landolt Börnstein)


 Figure 3.4 : Profils électrochimiques d'une électrode de germanium attendue théoriquement (en vert) et obtenue expérimentalement (en rouge et bleu) pour une couche mince de silicium amorphe de 500 nm face à une électrode de lithium, en électrolyte liquide, à température ambiante, cyclée à environ C/30. Les valeurs de potentiels de chaque zone biphasée sont extrapolées (en négligeant la contribution entropique) à partir de mesures réalisées par titration coulométrique à 400°C<sup>[5]</sup>.

L'évolution de la cristallinité du germanium au cours du cyclage électrochimique a été étudiée par diffraction des rayons X<sup>[2, 3, 7]</sup>. Les études menées *ex situ*<sup>[2, 3]</sup> ont conduit à la mise en évidence de la phase  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  en fin d'insertion. La formation d'autres phases Li-Ge a été détectée sur la base de quelques pics de diffraction seulement<sup>[3]</sup>. La formation de  $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$  a été supposée à partir d'un seul pic pouvant également être attribué à la phase  $\text{Li}_7\text{Ge}_2$  ou à  $\text{GeO}_2$ . De plus, ces deux études<sup>[2, 3]</sup> ont été réalisées *ex situ* et aucune précaution par rapport à une contamination à l'air ou à l'humidité n'est mentionnée dans la section expérimentale. Une autre étude menée par diffraction des rayons X *in situ* sur des couches minces de germanium préparées par évaporation

laisse entrevoir des résultats plus fiables<sup>[7]</sup>. Il en résulte qu'aucun autre pic que ceux de  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  n'est observé au cours du cyclage. Afin d'obtenir plus d'information sur la phase amorphe, ce même groupe a réalisé une étude par absorption des rayons X *in situ*<sup>[8]</sup>. Il est indiqué que la réaction électrochimique conduit une mise en ordre locale correspondant à la structure de  $\text{LiGe}$ . L'augmentation du taux de lithium conduit à la formation d'un matériau lithié dans lequel les distances interatomiques Ge-Ge augmentent et le degré de coordination Ge-Ge diminue. Peu avant la fin de l'insertion électrochimique, la structure locale est proche de celle de la phase  $\text{Li}_7\text{Ge}_2$  pour finalement conduire à la phase  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  en fin de lithiation.

Il est généralement mentionné dans la littérature que le germanium possède un coefficient de diffusion du lithium supérieur de 2 ordres de grandeurs à celui du silicium<sup>[1, 2]</sup>. Cette propriété n'a finalement été que très peu étudiée et ces conclusions proviennent généralement d'une extrapolation à température ambiante de valeurs obtenues à haute température ( $> 200^\circ\text{C}$ )<sup>[9]</sup>. Plus récemment, deux études<sup>[1, 10]</sup> ont tenté de quantifier ce coefficient de diffusion du lithium, par GITT sur des couches minces de germanium obtenues par pulvérisation cathodique (Tableau 3.1). De la même manière que pour le silicium, le coefficient de diffusion évolue en fonction du taux de lithium et la nature de la réaction (charge ou décharge) (Figure 3.5). Cependant, les résultats varient de deux ordres de grandeurs entre ces deux études pourtant réalisées dans des conditions très similaires. Une cause probable de cette disparité sera discutée dans la partie « Comportement électrochimique ».

Tableau 3.1 : Valeur du coefficient de diffusion apparent du germanium dans la littérature.

Travaux	Système	Coefficient de diffusion apparent ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	Technique
Laforge <i>et al.</i> <sup>[10]</sup>	Couches minces (200 nm) Électrolyte liquide	$1,8.10^{-10} - 10^{-12}$	GITT
Phan <sup>[1]</sup>	Couches minces (100 nm) Électrolyte solide	$2.10^{-15} - 7.10^{-13}$	GITT

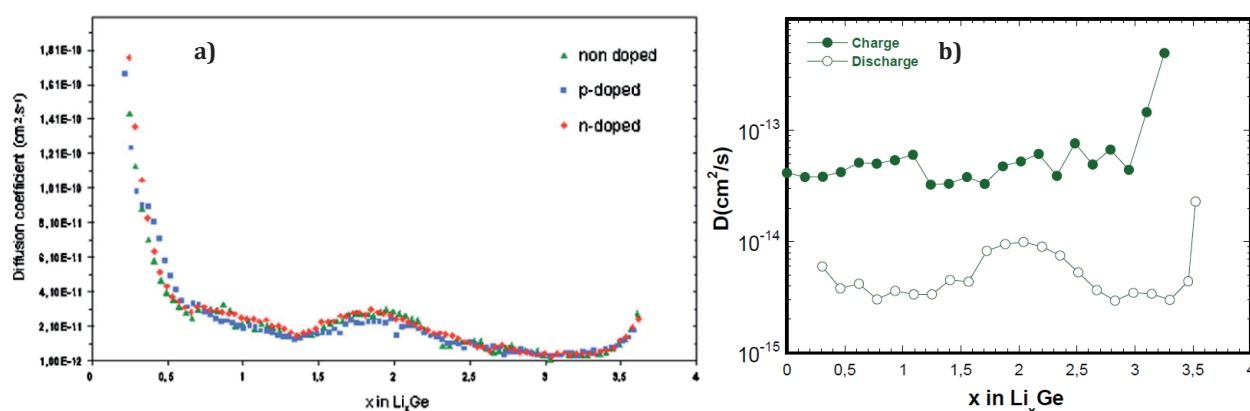


Figure 3.5 : Coefficient de diffusion du lithium déterminé par GITT (a) dans une couche mince de germanium de 200 nm en électrolyte liquide<sup>[10]</sup> et (b) dans une couche mince de germanium de 100 nm en électrolyte solide<sup>[1]</sup>.

Contrairement au silicium, aucune étude n'a tenté de déterminer la contribution relative de la diffusion des atomes de lithium et de germanium dans la réponse globale obtenue. Cependant, la formation de nanopores lors de la délithiation du germanium a été observée par microscopie électronique à transmission *in situ* sur des nanofils de germanium<sup>[11]</sup>. Ceci laisse donc clairement penser que la diffusion des atomes de germanium n'est pas suffisamment rapide pour compenser celle des atomes de lithium. Cette même étude illustre également un mécanisme de lithiation cœur coquille sur des nanofils de germanium cristallisés, analogue à celui observé dans le cas du silicium<sup>[11]</sup>.

Malgré le coût élevé du germanium, plusieurs études ont décrit des tentatives visant à améliorer ses performances électrochimiques dans le but affiché d'une application dans les accumulateurs Li-ion. Les axes de recherches sont analogues à ceux approfondis dans le cas du silicium. La mise en œuvre de nanoparticules<sup>[3, 12-24]</sup>, de nanofils<sup>[25-31]</sup>, de nanotubes<sup>[32]</sup>, d'oxydes<sup>[33, 34]</sup>, de nitrures<sup>[35]</sup>, de couches minces<sup>[2, 10, 36, 37]</sup> conduit à des conclusions similaires à celles obtenues pour le silicium. Les nanofils, nanotubes et nanoparticules exacerbent la réactivité avec les électrolytes à base de carbonates, tandis que les nitrures et oxydes génèrent une capacité irréversible au premier cycle trop importante. Ainsi, aucun de ces travaux ne présente des résultats regroupant simultanément ces 4 propriétés :

- des énergies spécifiques de l'électrode (complète) intéressantes par rapport au graphite,
- un grammage suffisant pour envisager une utilisation pour des accumulateurs à haute densité d'énergie,
- une bonne cyclabilité (au minimum, 80 % de la capacité initiale après 500 cycles),
- un rendement faradique proche de l'unité (au moins supérieur à 99,96 %).

### 3.3. Synthèse des couches minces de germanium

Afin de pouvoir véritablement comparer le comportement du silicium et du germanium, des couches minces de germanium ont été préparées par pulvérisation cathodique radio-fréquence à cathode magnétron à l'aide d'une machine de dépôt de type PLASSYS MP700. La cible utilisée est une cible de germanium à 99,999 % de pureté, de 75,5 mm de diamètre (Cerac Inc.) Chaque dépôt est réalisé une fois la pression limite de  $7.10^{-5}$  Pa atteinte dans l'enceinte. La pression de travail retenue est de 0,5 Pa d'argon pur à 99,999 %, la puissance fournie est de 50 W ( $1,1 \text{ W.cm}^{-2}$ ), et les dépôts ont lieu sur différents substrats non chauffés intentionnellement. La distance cible/substrat est égale à 80 mm. Dans le cadre des études en électrolyte liquide, le substrat utilisé est une feuille de cuivre (dont la pureté est de 99,95 %) de 17  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Advent Research Materials).

### 3.4. Étude du comportement électrochimique en électrolyte liquide

Toujours dans l'optique de comparer le comportement électrochimique du germanium à celui du silicium, une série d'analyse a été réalisée avec les couches minces de germanium en se plaçant dans des conditions identiques à celles utilisées pour caractériser le silicium.

### 3.4.1. Comportement électrochimique

#### 3.4.1.1 Processus d'insertion/désinsertion

Afin de déterminer les potentiels des processus d'insertion et de désinsertion se produisant dans le Ge, une voltampérométrie cyclique à  $20 \mu\text{V.s}^{-1}$  a été réalisée sur une couche mince de 400 nm, en électrolyte binaire avec 2 % VC (Figure 3.6). Plusieurs valeurs de potentiel de fin d'insertion ont été utilisées afin de déterminer la correspondance entre les pics d'insertion et de désinsertion. L'ensemble des mesures a été réalisée sur la même électrode, ceci étant rendu possible par la bonne cyclabilité du germanium. Dix cycles ont été réalisés avec chacune des conditions en potentiel, et la Figure 3.6 illustre un cycle représentatif de chaque condition, ce qui permet de s'affranchir de tout artefact que pourrait créer l'évolution de la surface active.

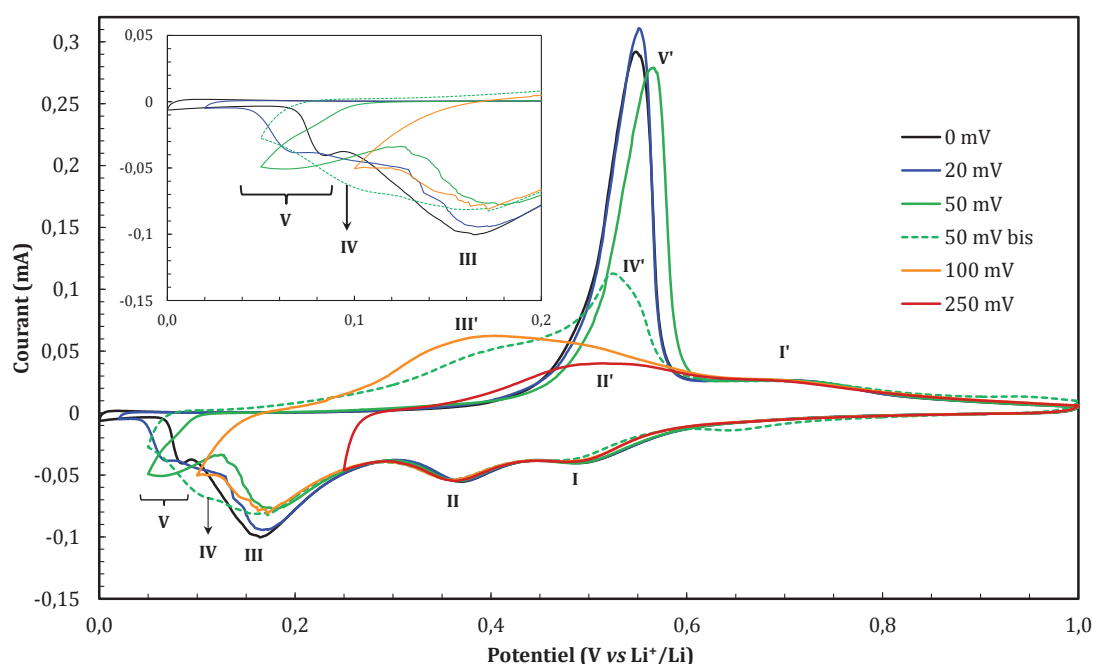


Figure 3.6 : Voltampérométrie cyclique ( $20 \mu\text{A.s}^{-1}$ ) d'une couche mince de germanium de 400 nm, en électrolyte binaire avec 2 % de VC. Le potentiel de fin d'insertion varie entre 250 et 0 mV.

Les étapes en insertion I, II et III sont respectivement associées en extraction aux étapes I', II' et III' lorsque le potentiel de fin de décharge reste supérieur à 100 mV. En dessous de 100 mV, l'étape V indique la cristallisation de la phase  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ , associé en oxydation au pic V' (impliquant le lithium inséré à l'étape III et probablement celui de l'étape II). Cependant, à 50 mV, la cristallisation complète n'est pas systématique comme le montre l'étape IV, associée en oxydation aux étapes III' et IV', signifiant la coexistence d'une phase amorphe et cristallisée. Ce point sera détaillé par la suite. En deçà de 20 mV, la cristallisation est systématiquement observée en cyclage voltampérométrique.

#### 3.4.1.2 Comportement électrochimique et tenue en cyclage

Les performances électrochimiques de couches minces de germanium de 500 nm ont été caractérisées par cyclage galvanostatique à un régime de C/4, entre 0 et 1 V, en électrolyte



binaire (1 M  $\text{LiPF}_6$  dans un mélange EC/DMC 1v/1v) dont la teneur en VC a été modulée de 0 à 5 % (Figure 3.7).

De même que pour le silicium, la cyclabilité du germanium tend à augmenter avec la teneur en VC. La chute de capacité est systématiquement précédée d'une forte baisse du rendement faradique, laissant fortement penser à un défaut de passivation dû à l'épuisement de VC dans l'électrolyte, plus ou moins tardive selon sa teneur initiale. Avant cela, la capacité se révèle être extrêmement stable au cours du cyclage et proche de sa valeur théorique, contrairement au silicium.

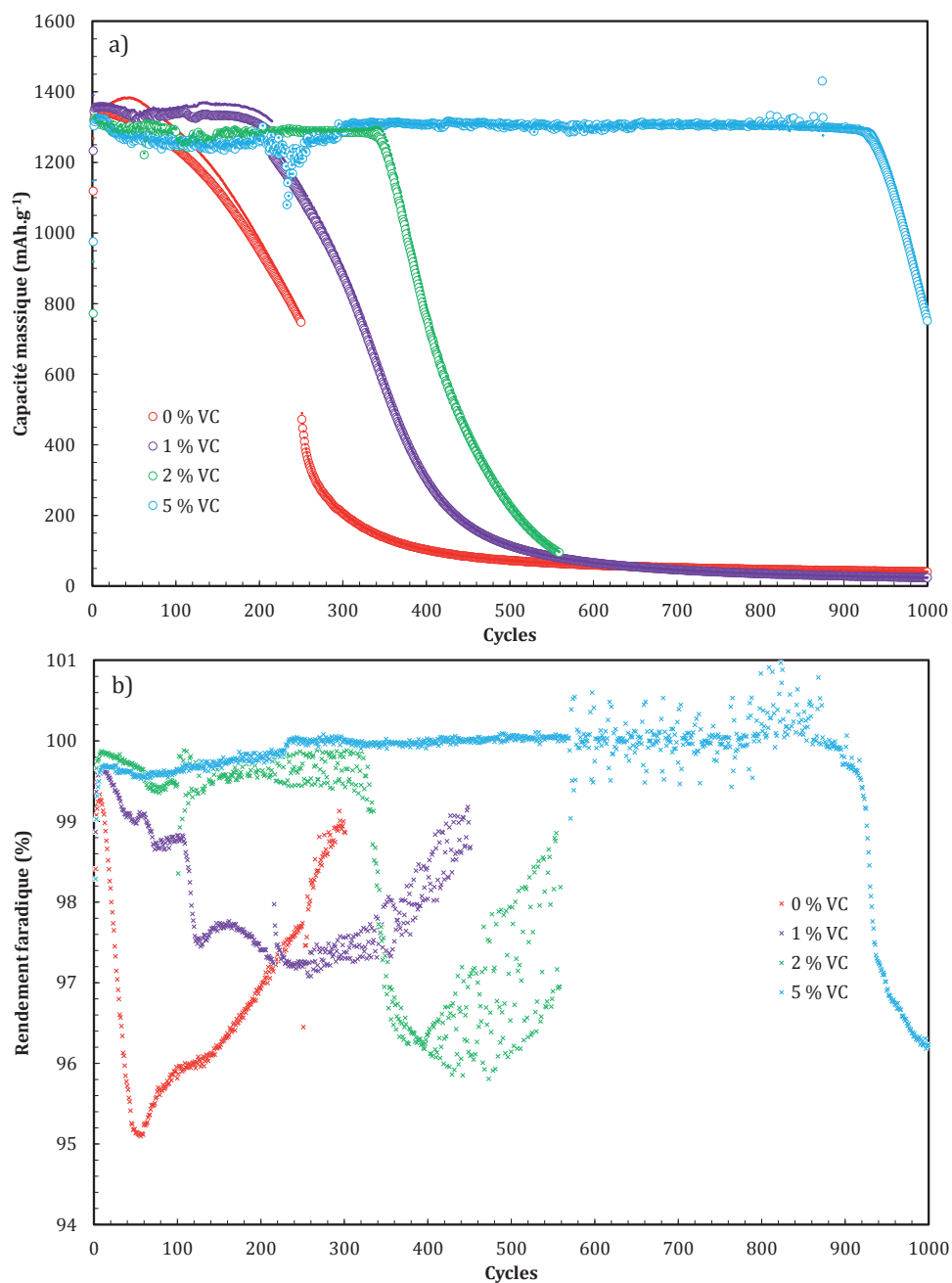


Figure 3.7 : Influence de la teneur en VC sur la cyclabilité (a) et le rendement faradique (b) de couches minces de germanium de 500 nm cyclées à un régime de C/4, entre 0 et 1 V, en électrolyte binaire dont la teneur en VC a été modulée de 0 à 5 %.

En présence de 5 % de VC, l'anomalie observée autour du 230<sup>ème</sup> cycle provient du fait que le cyclage a été interrompu (en insertion vers 300 mV) pour une durée de 20 jours suite à une coupure électrique intervenue lors d'une période de congés. Quelques cycles ont permis de retrouver une cyclabilité normale, mais cet arrêt accidentel a permis de stabiliser le rendement faradique de manière remarquable (Figure 3.8).

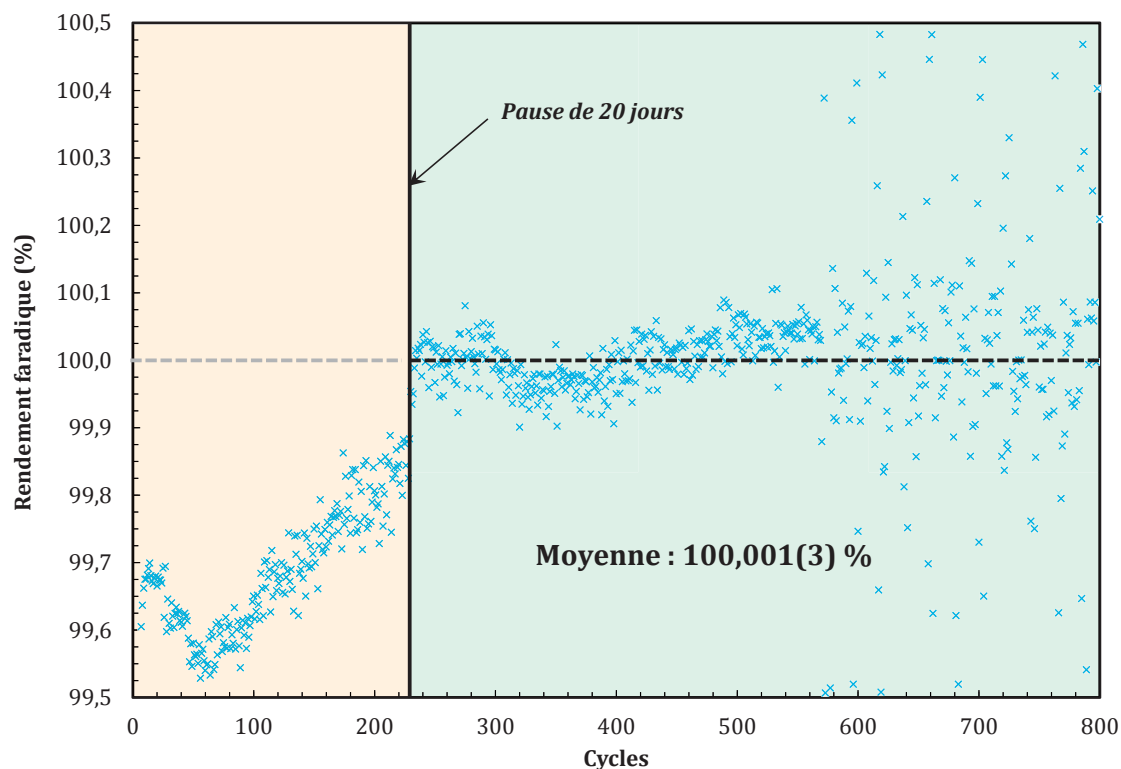


Figure 3.8 : Impact d'un arrêt sur l'évolution du rendement faradique d'une couche mince de germanium de 500 nm cyclée à un régime de C/4, entre 0 et 1 V, en électrolyte binaire + 5 % VC.

Bien que le rendement faradique lors des 200 premiers cycles tende à augmenter, l'arrêt prolongé (estimé autour de 300 mV en cours de décharge) a permis de stabiliser la SEI se traduisant par une amélioration franche du rendement faradique. En effet, au-delà de 230 cycles, la moyenne du rendement faradique est légèrement supérieure à 1, et ce, durant près de 500 cycles. Des essais ont été réalisés pour tenter de reproduire ce comportement exceptionnel, sans succès pour l'instant. Quoiqu'il en soit, ce résultat semble indiquer qu'il est possible de stabiliser la SEI d'un matériau subissant de fortes variations volumiques et présentant une forte réactivité, par le biais d'une formation et d'une formulation adaptées, tout en conservant cette famille d'électrolyte à base de carbonates.

Il semble que la meilleure diffusion du lithium dans le germanium améliore à la fois la stabilité en cyclage, et préserve l'intégrité de l'électrode de par la limitation des contraintes de cisaillement issues des gradients de concentration en lithium sur l'épaisseur de l'électrode au cours du cyclage. La bonne stabilité du germanium par rapport au silicium peut également s'expliquer par le fait que le germanium possède un potentiel de travail légèrement plus élevé que celui du silicium (Figure 3.9).

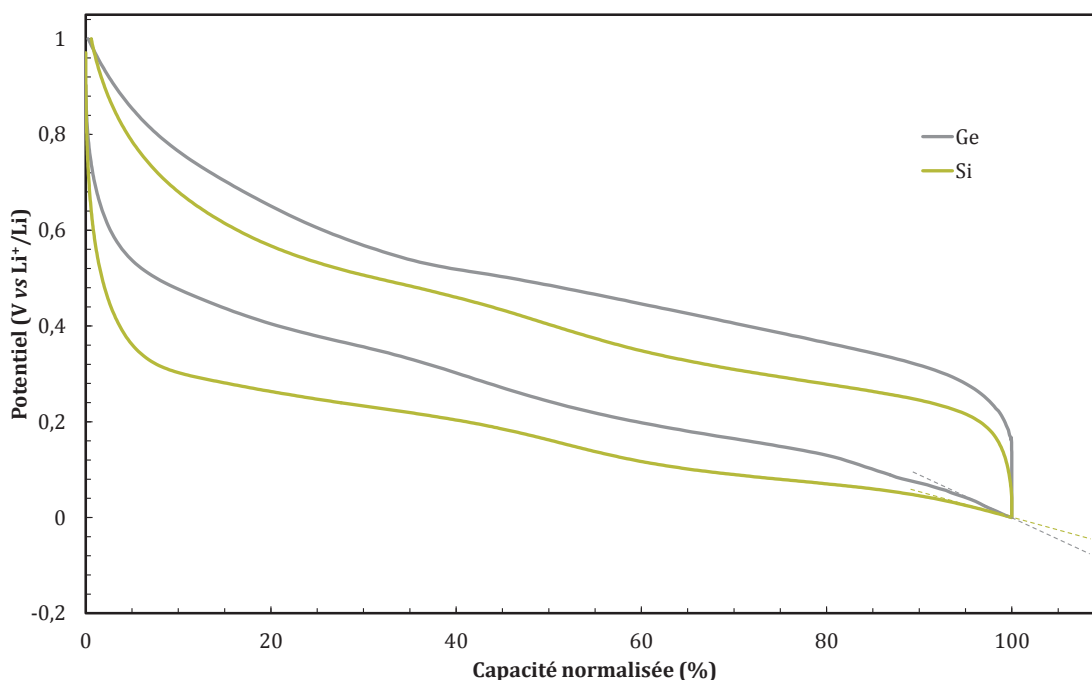


Figure 3.9 : Comparaison des potentiels de travail et de la pente de la courbe à 0 V du silicium et du germanium.

Dans les mêmes conditions de cyclage, le germanium insère moins de lithium que le silicium en deçà de 50 mV, le rendant alors beaucoup moins sensible à de légères variations de résistivité dues à l'évolution de l'interface électrode/électrolyte au cours du cyclage. Pour rappel, la fluctuation de la valeur de la capacité du silicium est due à un phénomène résistif pouvant facilement être contrecarré par l'application d'un floating en fin d'insertion.

Une autre particularité du germanium, évoquée rapidement à la Figure 3.6, est l'occurrence d'une cristallisation aléatoire au cours du cyclage, sans effet sur la capacité et la cyclabilité. En effet, comme le montre la Figure 3.10, deux cycles successifs avec quasiment une même capacité peuvent conduire à la cristallisation, ou non, de l'électrode. Cette cristallisation s'accompagne systématiquement d'un léger surplus de capacité en toute fin d'insertion, associé au pic V de la Figure 3.6. Ce phénomène a déjà été observé en système tout solide<sup>[1]</sup> et a été décrit comme une sursaturation en lithium de  $\text{Li}_x\text{Ge}$  amorphe où le moindre évènement déclencheur (nucléi, interface, etc.) entraîne cette cristallisation.

Afin d'illustrer au mieux cette cristallisation non contrôlée, un des paramètres pertinents semble être le potentiel à 30 % de charge (Figure 3.11). Lorsque le potentiel à 30 % de charge se situe au voisinage de 0,5 V, l'électrode  $\text{Li}_x\text{Ge}$  a donc cristallisé en fin de décharge. Autour de 0,4 V, l'électrode reste totalement amorphe, et les états intermédiaires se caractérisent par un début de cristallisation. La Figure 3.11 constitue une illustration de ce phénomène, mais son caractère aléatoire rend le système difficile à décrire.

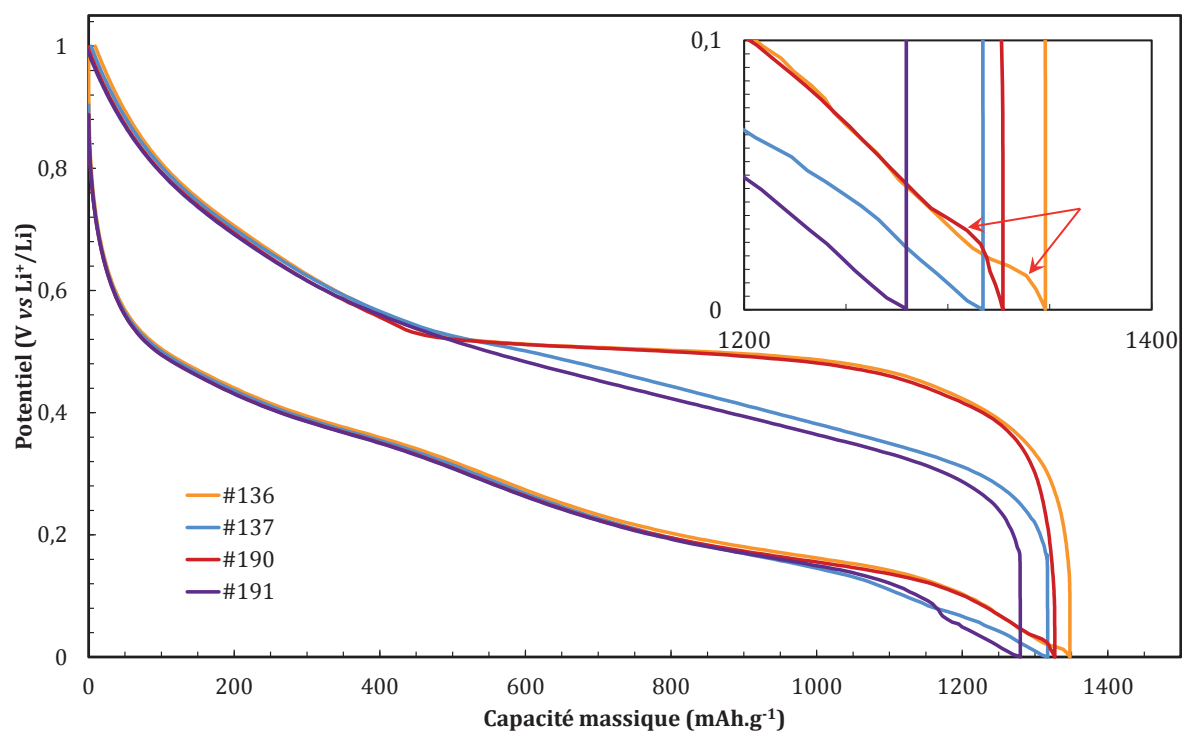


Figure 3.10 : Illustration de la cristallisation aléatoire d'une couche mince de germanium de 500 nm, cyclés entre 0 et 1 V en électrolyte binaire avec 2 % VC, à un régime de C/4.

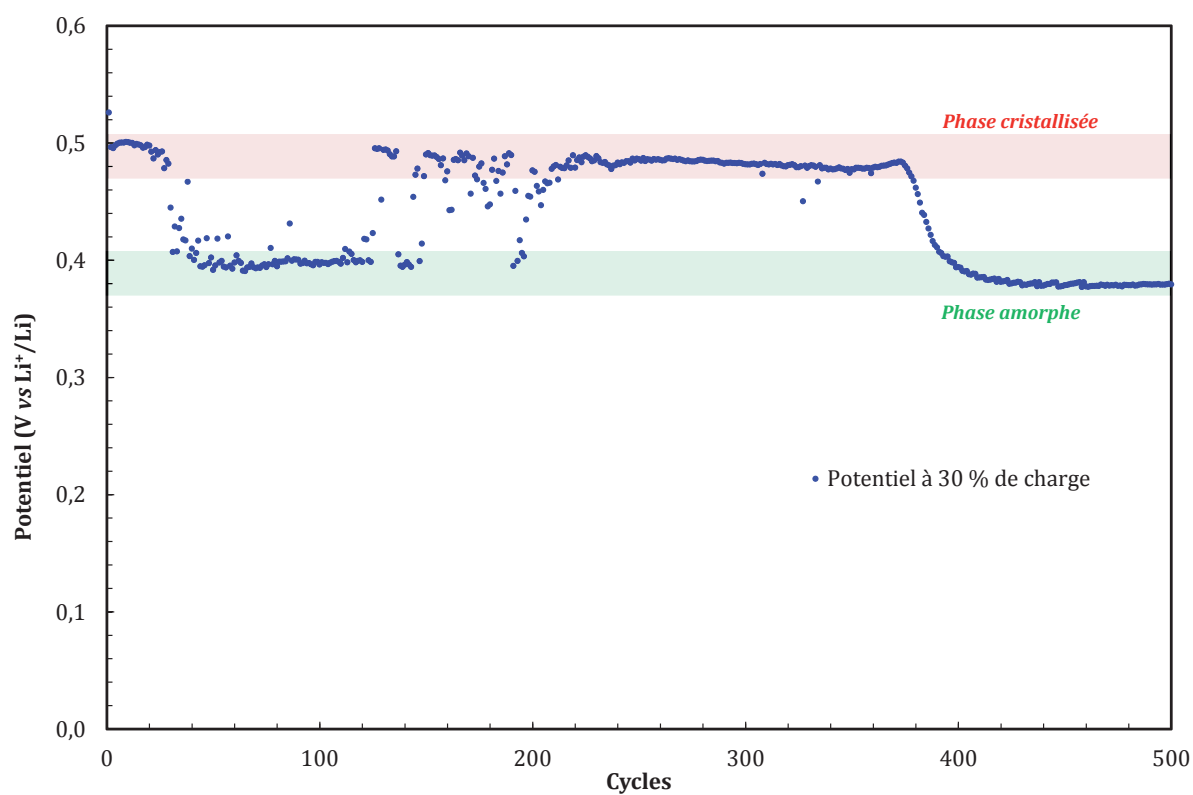


Figure 3.11 : Évolution du potentiel à 30 % de charge d'une couche mince de germanium de 500 nm, cyclée entre 0 et 1 V en électrolyte binaire avec 2 % VC, à un régime de C/4.

### 3.4.1.3 Autodécharge

Une étude de l'autodécharge similaire à celle effectuée sur le silicium a été menée avec des électrodes de germanium de 500 nm d'épaisseur.

L'arrêt prolongé en fin de décharge tend à légèrement perturber la surface du germanium (typiquement illustré par le léger bruit après le 51<sup>ème</sup> cycle), mais dans une moindre mesure que dans le cas du silicium (Figure 3.12). En dehors des périodes d'OCV, une capacité très stable est maintenue, mais, parallèlement, l'autodécharge sur le germanium est relativement plus importante que celle enregistrée sur le silicium (Tableau 3.2).

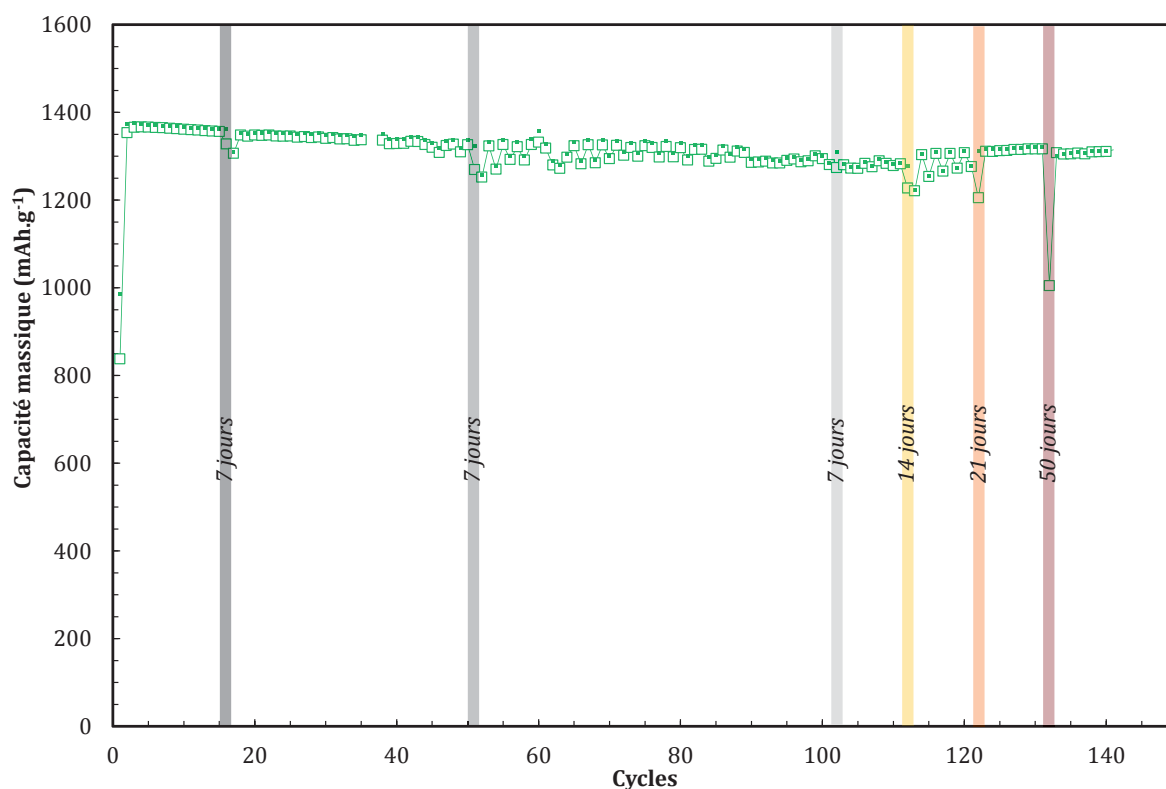


Figure 3.12 : Évolution de la capacité d'une couche mince de germanium de 500 nm, en électrolyte binaire avec 2 % VC, entre 0 et 1V, à C/4 dont certaines décharges sont suivies d'une période de relaxation de 7 à 50 jours.

L'évolution du potentiel permet en principe de suivre l'autodécharge du matériau (Figure 3.13). Celle-ci ne peut être quantifiée que si le profil de tension de référence est connu, hors celui-ci peut varier en fonction de la proportion de phase  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  formée.

Tableau 3.2 : Rapport de la capacité irréversible sur la capacité déchargée (%) d'électrodes de silicium et de germanium en cyclage normal (noir) et avec une étape d'OCV en fin de décharge (rouge) dont la durée est spécifiée. Les valeurs obtenues pour le silicium sont données à titre comparatif.

Electrode		Si avec 2 % VC		Ge avec 2 % VC
		Bouton 3	Bouton 4	
15 <sup>ème</sup> cycle	7 j	0,25	-0,23	0,41
16 <sup>ème</sup> cycle		<b>1,70</b>	<b>2,24</b>	<b>2,49</b>
50 <sup>ème</sup> cycle	7 j	0,49	0,41	0,79
51 <sup>ème</sup> cycle		<b>2,30</b>	<b>2,06</b>	<b>4,04</b>
101 <sup>ème</sup> cycle	7 j	0,61	0,62	0,32
102 <sup>ème</sup> cycle		<b>3,22</b>	<b>3,17</b>	<b>3,68</b>
111 <sup>ème</sup> cycle	14 j	0,65	0,59	0,24
112 <sup>ème</sup> cycle		<b>4,36</b>	<b>4,66</b>	<b>3,89</b>
121 <sup>ème</sup> cycle	21 j	0,63	0,58	0,11
122 <sup>ème</sup> cycle		<b>5,43</b>	<b>5,08</b>	<b>8,19</b>
131 <sup>ème</sup> cycle	50 j	0,46	0,97	0,28
132 <sup>ème</sup> cycle		<b>10,05</b>	<b>9,42</b>	<b>23,94</b>

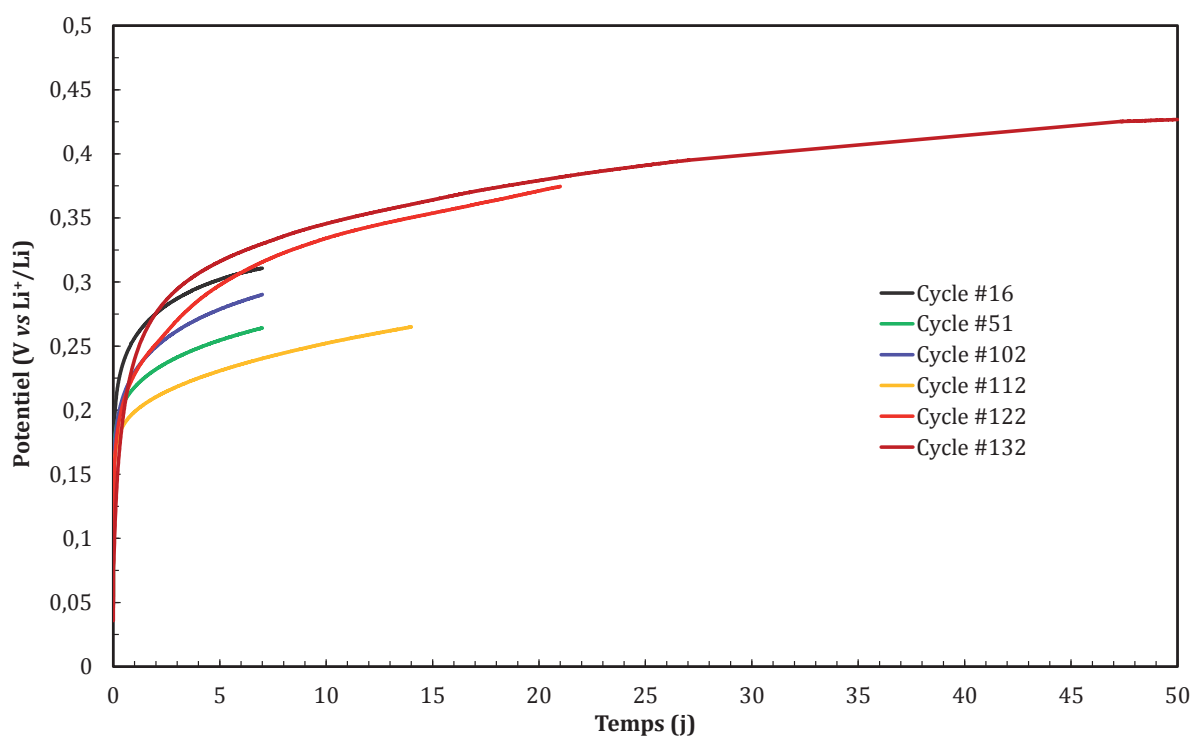


Figure 3.13 : Évolution du potentiel du système décrit par la Figure 3.12 lors des périodes de relaxation.

La polarisation en tout début de charge tend à augmenter avec la durée de la relaxation (Figure 3.14). Cependant, la valeur du potentiel au début de la charge dépend de la proportion

de phase cristallisée et de phase amorphe, cette dernière tendant à ralentir la hausse de potentiel.

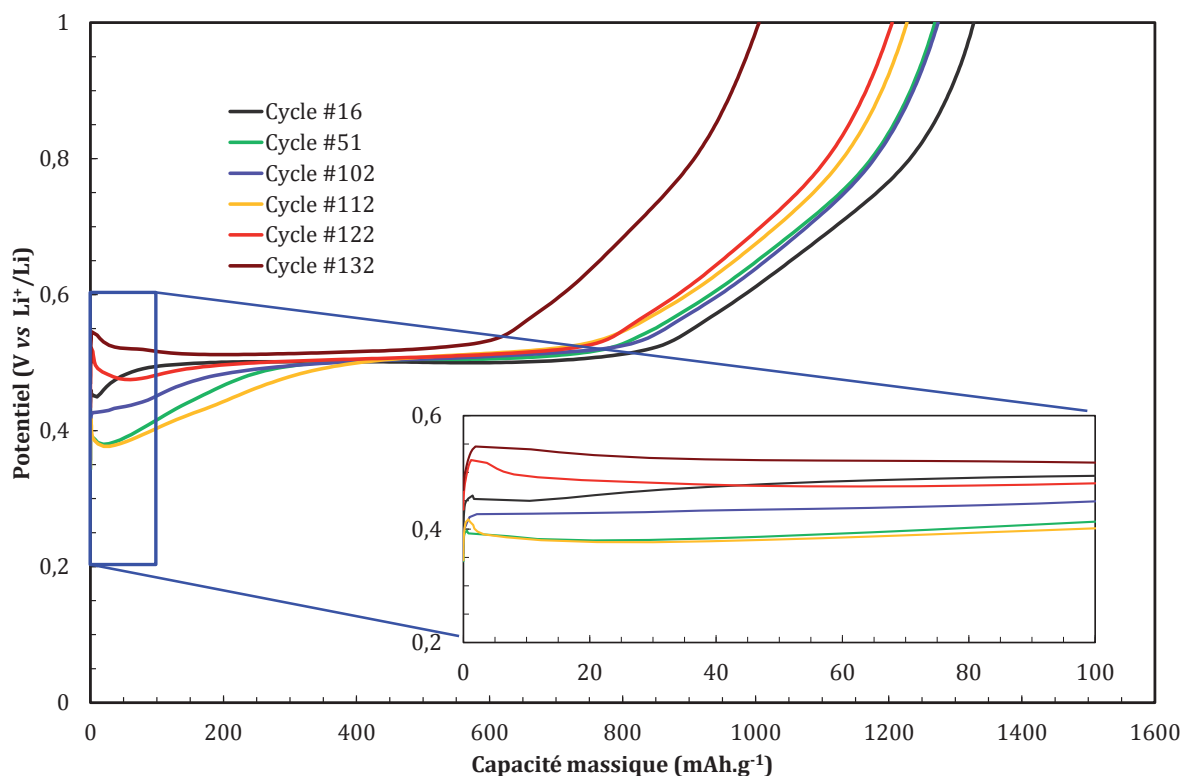


Figure 3.14 : Évolution du potentiel en fonction de la capacité chargée lors de la première charge suivant les périodes de relaxation du système décrit dans la Figure 3.12.

#### 3.4.1.4 Effet mémoire

L'effet mémoire mis en évidence sur le silicium peut être problématique dans le cas d'une application commerciale. S'en affranchir impose certaines concessions en termes de gain en énergie. Dans le cas des microaccumulateurs, un équilibrage inadapté et/ou une prélithiation de l'électrode négative peut également conduire à ce phénomène. Afin de vérifier si le germanium est également sujet à l'effet mémoire, des couches minces de 100 nm ont été cyclées 3 cycles sur une large gamme de potentiel (jusqu'à 1 V) et 50 cycles sur une gamme réduite de potentiel (jusqu'à 500 mV). Un potentiel de fin d'insertion de 50 mV ou 100 mV est maintenu pendant 30 min. Ces conditions sont *a priori* les plus propices à son apparition (faible épaisseur et floating).

La Figure 3.15 confirme qu'un effet mémoire se développe également dans le germanium. En effet, la quasi-totalité de la chute de capacité intervient durant les 5 premiers cycles du cyclage limité. De la même manière que pour le silicium, cette chute de capacité est totalement réversible après deux cycles complets. La Figure 3.16 illustre les deux contributions à l'origine de la perte de capacité. La première correspond au fait de ne pas pouvoir extraire ce qui a été inséré sous 500 mV (rendement faradique  $< 1$ ) et la seconde est l'impossibilité d'insérer autant de lithium que la quantité qui vient d'être extraite ( $Q_{D,n} / Q_{C,n-1} < 1$ ) durant les premiers cycles limités.



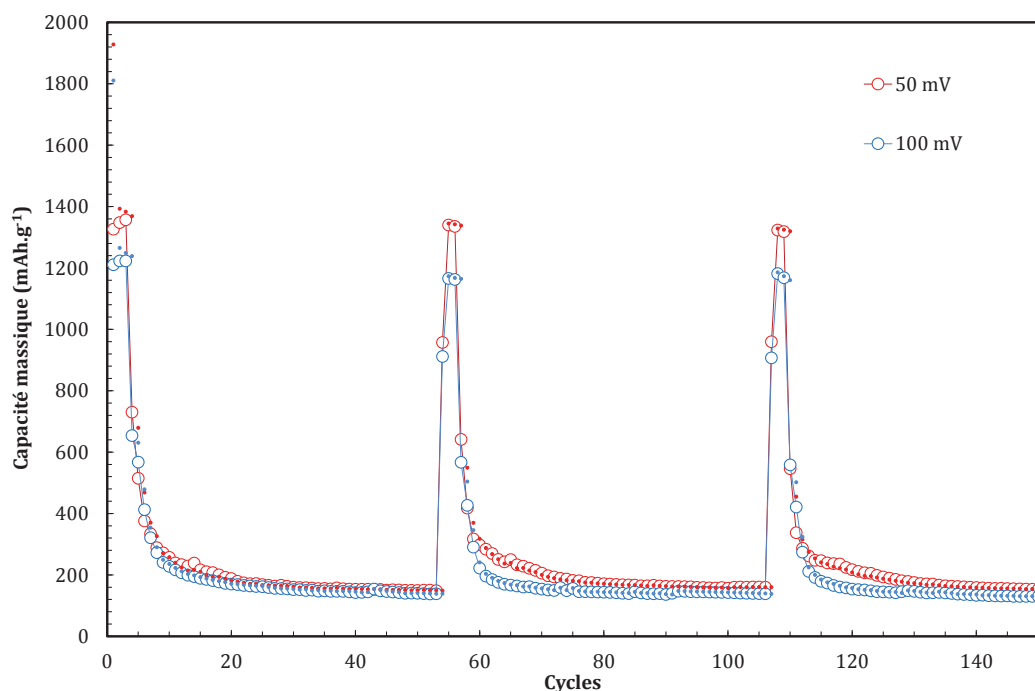


Figure 3.15 : Évolution de la capacité d'une électrode de Ge de 100 nm lors d'une séquence répétée de 3 cycles entre 50/100 mV et 1 V, suivie de 50 cycles entre 50/100 mV et 500 mV. Les marqueurs vides et les points correspondent, respectivement, à la capacité chargée et déchargée. L'électrolyte utilisé est un binaire avec 2 % de VC, et le régime est de C/7.

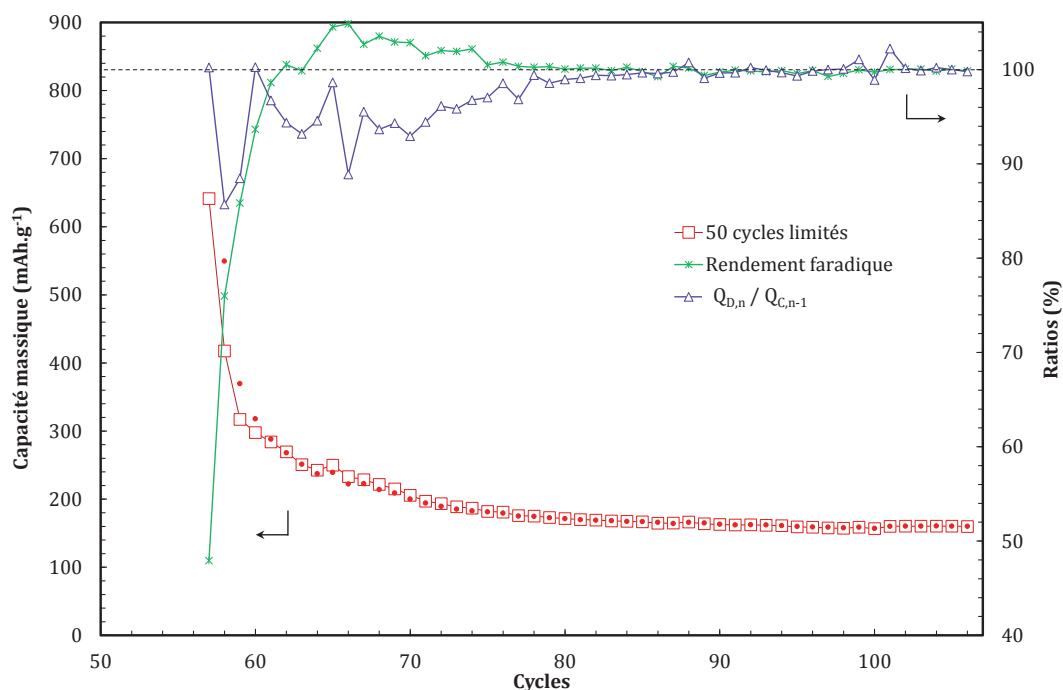


Figure 3.16 : Zoom de la Figure 3.15 incluant l'évolution du rendement faradique ( $Q_{C,n} / Q_{D,n}$ ) et du rapport capacité déchargée sur la capacité chargée au cycle précédent ( $Q_{D,n} / Q_{C,n-1}$ ).

Le rétrécissement (en termes de capacité) de la zone de cyclage est clairement visible sur les profils électrochimiques (Figure 3.17). Avec un potentiel de fin d'insertion de 50 mV, la phase  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  est clairement formée, ce qui se traduit par l'apparition d'un plateau en oxydation autour de 500 mV. Cependant, alors que dans le cas du silicium ayant cristallisé ( $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ) la charge complète après le cyclage limité épouse la forme du cycle de contrôle, le comportement du

germanium est tout autre. Que la cristallisation ait lieu ou non, la première charge après le cyclage limité présente une surpolarisation d'une centaine de mV, rejoignant le cycle de contrôle autour de 650 mV. De manière analogue au silicium, ceci laisse supposer qu'une mise en ordre se produit conduisant à  $\text{Li}_x\text{Ge}$ , présentant une stabilité thermodynamique plus importante.

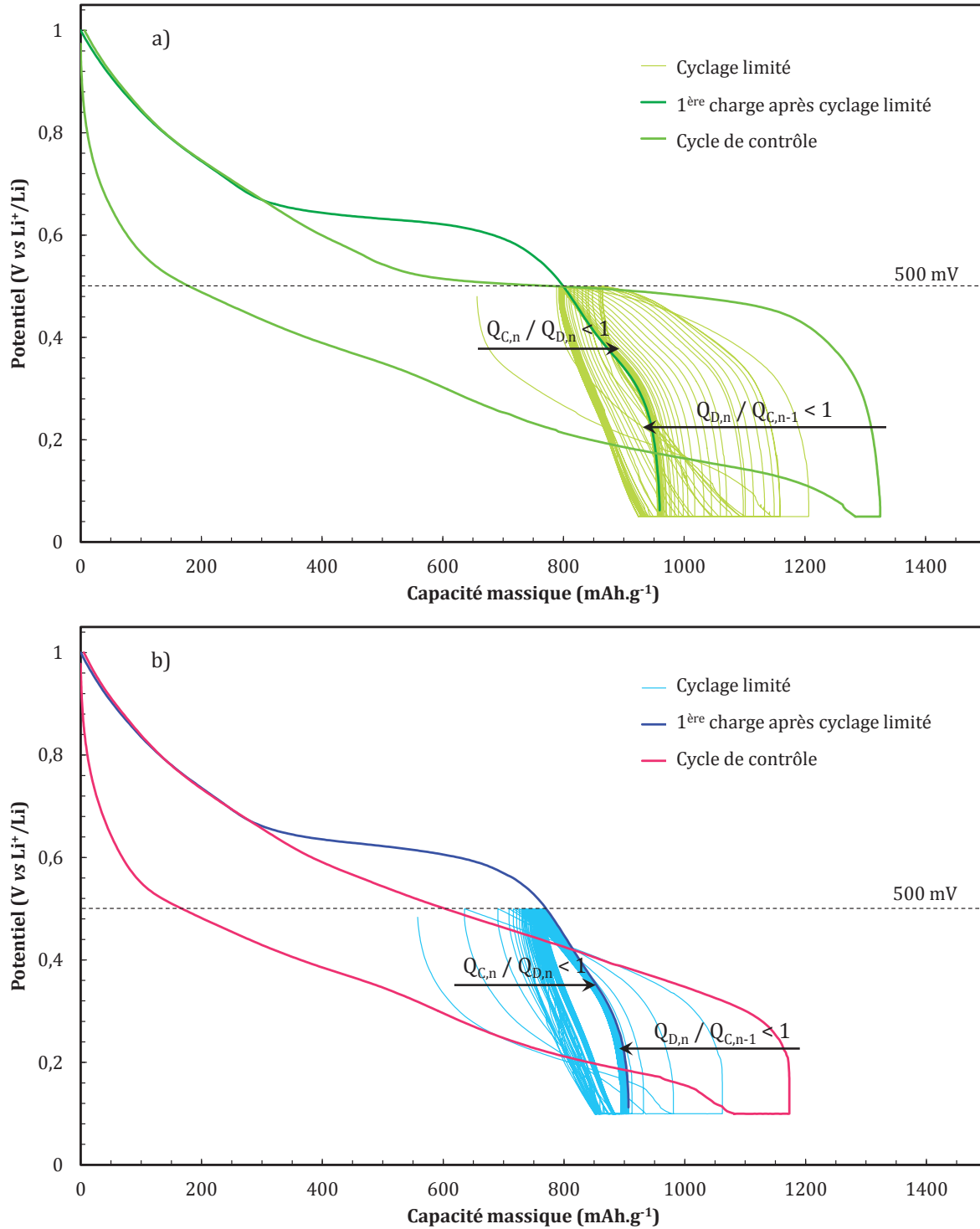


Figure 3.17 : Évolution du profil électrochimique de l'électrode de germanium de 100 nm avec un potentiel de d'insertion de a) 50 mV et b) 100 mV.

### 3.4.2. Caractérisations physicochimiques

#### 3.4.2.1 Évolution morphologique

Afin de vérifier si les meilleures performances électrochimiques du germanium par rapport au silicium sont susceptibles d'avoir une origine mécanique, une étude de la surface d'électrodes de germanium de 500 nm par a été menée par MEB à différentes étapes du cyclage (Figure 3.18).

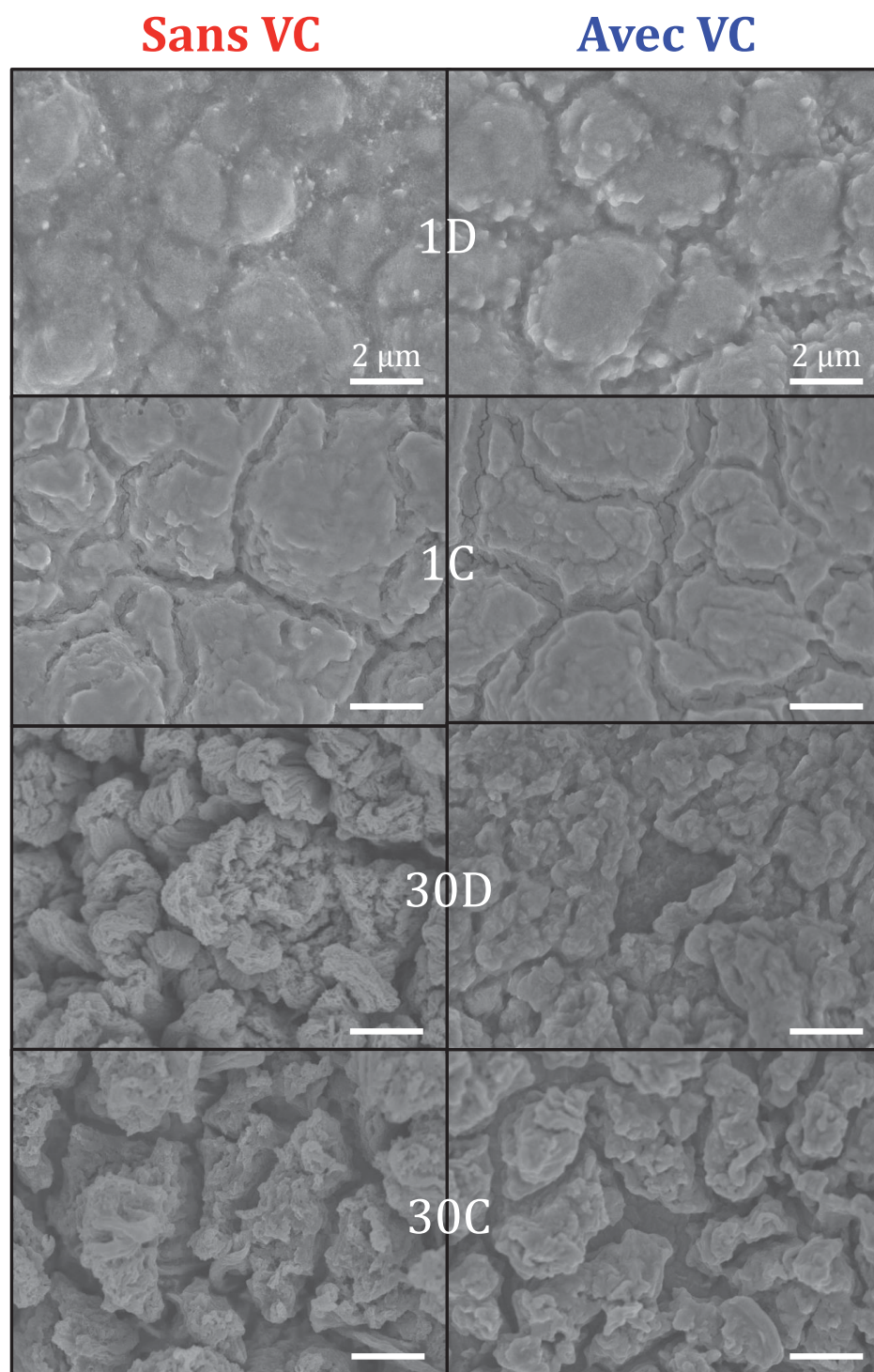


Figure 3.18 : Clichés MEB illustrant l'évolution morphologique de couches minces de germanium de 500 nm, cyclés entre 0 et 1 V en électrolyte binaire sans et avec 2 % VC.

Ces électrodes ont été cyclées à un régime de courant de  $C/4$  ( $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ), entre 0 et 1 V en s'assurant que la capacité de la décharge équivaut à  $1350 \text{ mAh.g}^{-1}$  lors de la première insertion, dans le but de s'affranchir d'une éventuelle polarisation lors de l'insertion au niveau de la surface géométrique (réduite) et d'assurer une répétabilité entre les échantillons. Les observations ont été réalisées en fin de première décharge (1D), en fin de première charge (1C), en fin de 30<sup>ème</sup> décharge (30D) et en fin de 30<sup>ème</sup> charge (30C). L'électrolyte utilisé est le mélange binaire standard avec ou sans 2 % VC. À l'instar du silicium, le germanium subit une variation importante de son volume lors de la première insertion et les premières fissures apparaissent clairement lors de la première charge. La position des fissures est dictée par la topographie du substrat. L'influence du VC n'est pas claire sur ces clichés. En fin de 30<sup>ème</sup> décharge, l'électrode présente une surface très rugueuse. D'un point de vue qualitatif, cette rugosité semble plus importante que celle observée sur le silicium. En présence de VC, la surface semble plus opaque, et donne qualitativement l'impression de développer moins de surface. Ceci rappelle le revêtement filmogène identifié dans le cas du silicium en présence de VC. En fin de 30<sup>ème</sup> charge, les îlots de germanium sont clairement visibles et les fissures laissent apparaître le substrat de cuivre (de la même manière que pour le silicium) bien que les fissures du germanium cyclé en présence de VC semblent plus larges et laissent apparaître plus nettement le substrat. Cet endommagement n'est pourtant pas néfaste vis-à-vis des performances électrochimiques du germanium.

#### 3.4.2.2 Étude de la SEI par spectroscopie XPS

La composition de la SEI à la surface du germanium a été étudiée par XPS et comparée à celle du silicium (Figure 3.19 et Figure 3.20).

Il apparaît qu'en présence ou non de VC, l'analyse des pics de cœur est comparable à la fin de la première décharge. Des différences apparaissent cependant dès la fin de la première charge. À ce stade, le VC tend à produire plus de carbonates et d'oxalates, alors qu'en l'absence de VC les composés de type alkyl oxygénés sont plus détectés en plus grande quantité. D'une manière générale lors du premier cycle, la quantité de carbonates est toujours plus importante en décharge. Ceci n'est plus vérifié lors du 30<sup>ème</sup> cycle où la quantité de carbonates est généralement plus importante en fin de charge qu'en fin de décharge.

Au 30<sup>ème</sup> cycle, la composition de la SEI n'évolue plus de manière marquée entre la décharge et la charge, avec ou sans VC. La présence de VC génère plus de réponse de type C2 (alcoxyde de lithium, ou PEO) et moins de C4 (carbonates), C1 (liaisons C-C et C-H) et C3 (oxalates de lithium). Le VC conduit également à la détection d'une quantité plus importante de fluor (LiF) et de phosphore (phosphates) en fin de première charge (4 % et 1,1 %, respectivement), en fin de 30<sup>ème</sup> décharge (7,6 % et 3,3 % respectivement), et en fin de 30<sup>ème</sup> charge (7,1 et 2,5 %, respectivement). Les autres conditions ne permettent de détecter qu'une quantité maximale de 0,9 % de fluor et de 0,6 % de phosphore. Enfin, du germanium a été détecté uniquement en l'absence de VC, en fin de 1<sup>ère</sup> et de 30<sup>ème</sup> charge (0,1 % et 0,2 % respectivement), et de manière plus surprenante en fin de 30<sup>ème</sup> décharge (0,3 %).

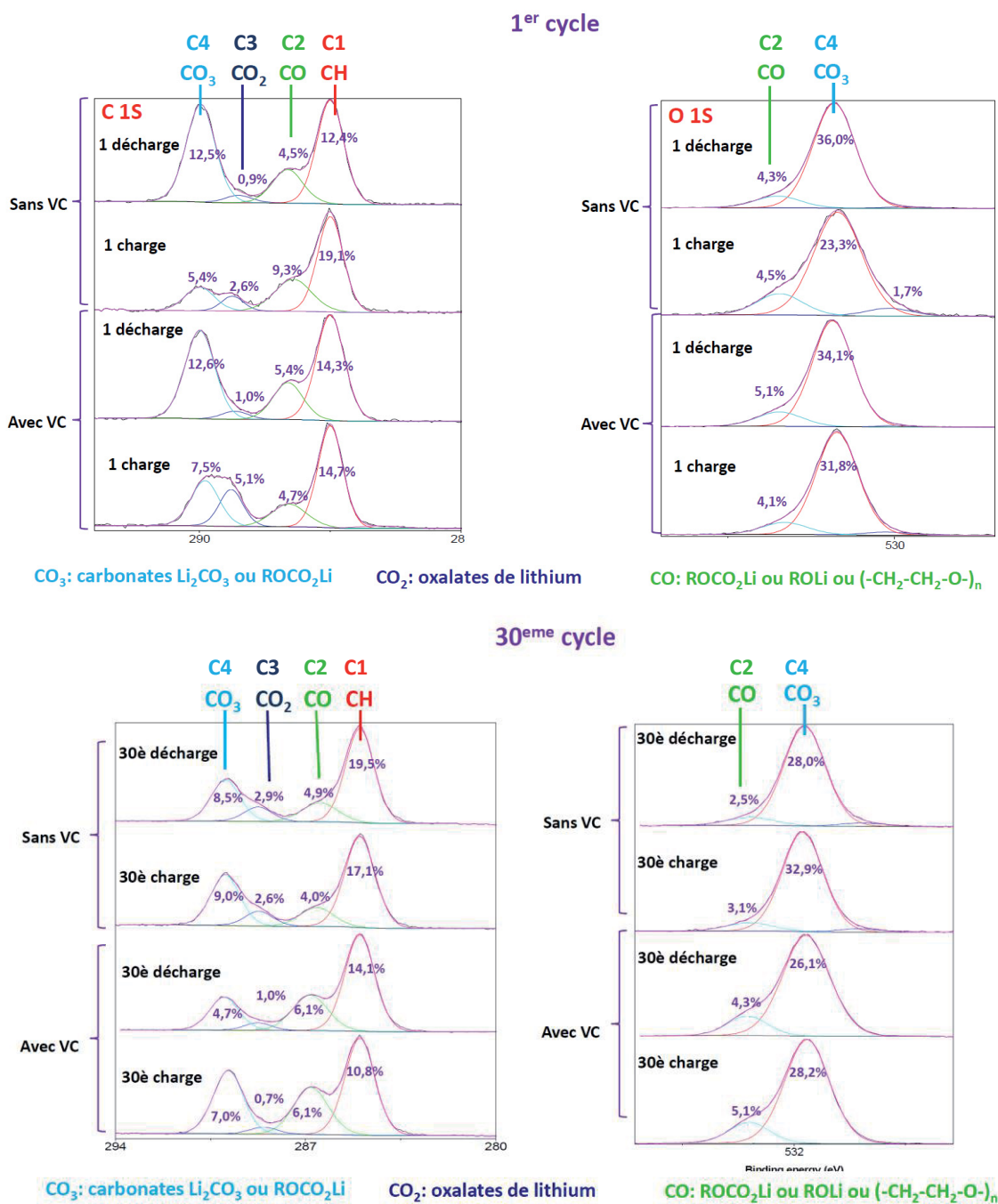


Figure 3.19 : Pics de cœur C 1s obtenus par XPS sur une électrode germanium à différents états de charge, cyclée dans un électrolyte ternaire (1M LiPF<sub>6</sub> dans EC/PC/ DMC 1v/1v/3v avec ou sans 2 % VC).

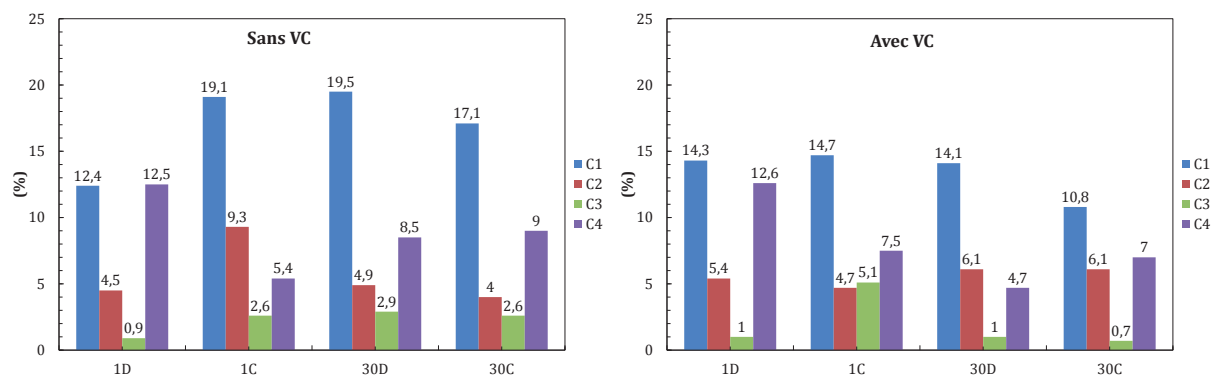


Figure 3.20 : Analyse quantitative issue de la déconvolution des spectres présentés Figure 3.19.



Par rapport aux électrodes de silicium, la SEI des électrodes de germanium présente :

- pour le premier cycle sans VC, une quantité plus importante de C-O et une teneur plus faible en carbonates et oxalates,
- pour la 1<sup>ère</sup> charge en présence de VC, une quantité plus importante d'oxalates et une teneur plus faible en carbonates et C-O,
- une composition très proche de celle du silicium à la 30<sup>ème</sup> charge sans VC,
- une quantité un peu plus faible de carbonates en fin de 30<sup>ème</sup> charge avec VC.

Au final, il s'avère que les liaisons atomiques des espèces formées sur le germanium sont les mêmes que dans le cas du silicium. Seules quelques différences de proportion peuvent cependant être notées. Ces données ne permettent pas d'avoir d'informations sur la structure et les propriétés mécaniques de la SEI formée à la surface du silicium et du germanium. Ainsi, la bonne cyclabilité du germanium comparée à celle du silicium ne peut pas s'expliquer par une modification de la composition de la SEI formée à la surface de ces deux matériaux.

### 3.5. Conclusion

Bien que de nombreuses analogies aient été observées entre le silicium et le germanium, ce dernier présente néanmoins un comportement particulier. Tout d'abord, sa meilleure conductivité du lithium, sa bonne conductivité électronique et le fait que sa dernière étape d'insertion ait lieu à 100 mV lui permettent aisément de travailler sur l'ensemble du domaine de composition. Sa cyclabilité est également excellente en électrolyte liquide, et ce malgré des variations volumiques très importantes, comparables à celle du silicium. Cependant, malgré la bonne mobilité des ions lithium en son sein, l'insertion et l'extraction de lithium ne conduit pas à la formation des phases cristallisées présentes dans le diagramme de phase germanium-lithium, à l'exception de  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ . La formation de ce dernier composé est néanmoins relativement aléatoire pour des conditions de cyclage données. Son occurrence peut en effet se produire ou non d'un cycle à l'autre pour une capacité insérée égale.

Au cours du cyclage, la surface que développe le germanium semble plus importante que celle du silicium. Ce point pourrait expliquer l'origine de son autodécharge plus importante, malgré un rendement faradique généralement légèrement supérieur comparé au silicium.

Bien que les bonnes performances du germanium doivent encore être confirmées en système tout solide, il se présente comme un bon candidat pour une application en tant qu'électrode négative dans les microaccumulateurs. Il reste que ces travaux montrent que le germanium est également sujet à un effet mémoire. Par ailleurs, son potentiel de fonctionnement est légèrement supérieur à celui du silicium, diminuant la tension finale de la cellule électrochimique par rapport à ce dernier. Ces caractéristiques devront être prises en compte dans le choix et le dimensionnement de l'électrode négative.

### 3.6. Références bibliographiques

- [1]. Phan V. P. Etude et développement de couches minces de type  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  pour une utilisation comme électrode négative dans les microbatteries Li-ion. *Université Bordeaux I*, **2010**.
- [2]. Graetz J., Ahn C. C., Yazami R., Fultz B., **Nanocrystalline and Thin Film Germanium Electrodes with High Lithium Capacity and High Rate Capabilities**, *Journal of The Electrochemical Society* (**2004**), 151 (5), p. A698.
- [3]. Yoon S., Park C.-M., Sohn H.-J., **Electrochemical Characterizations of Germanium and Carbon-Coated Germanium Composite Anode for Lithium-Ion Batteries**, *Electrochemical and Solid-State Letters* (**2008**), 11 (4), p. A42.
- [4]. Sangster J., Pelton A. D., **The Ge- Li (Germanium-Lithium) system**, *Journal of Phase Equilibria* (**1997**), 18, p. 289.
- [5]. John M. R. S., **Thermodynamic Studies of Li-Ge Alloys: Application to Negative Electrodes for Molten Salt Batteries**, *Journal of The Electrochemical Society* (**1982**), 129, p. 246.
- [6]. Goward G. R., Taylor N. J., Souza D. C. S., Nazar L. F., **The true crystal structure of  $\text{Li}_{17}\text{M}_4$  (M=Ge, Sn, Pb)– revised from  $\text{Li}_{22}\text{M}_5$** , *Journal of Alloys and Compounds* (**2001**), 329, p. 82.
- [7]. Baggetto L., Notten P. H. L., **Lithium-Ion (De)Insertion Reaction of Germanium Thin-Film Electrodes: An Electrochemical and In Situ XRD Study**, *Journal of The Electrochemical Society* (**2009**), 156 (3), p. A169.
- [8]. Baggetto L., Hensen E. J. M., Notten P. H. L., **In situ X-ray absorption spectroscopy of germanium evaporated thin film electrodes**, *Electrochimica Acta* (**2010**), 55 (23), p. 7074.
- [9]. Severiens J., Fuller C., **Mobility of Impurity Ions in Germanium and Silicon**, *Physical Review* (**1953**), 92 (5), p. 1322.
- [10]. Laforge B., Levan-Jodin L., Salot R., Billard A., **Study of Germanium as Electrode in Thin-Film Battery**, *Journal of The Electrochemical Society* (**2008**), 155, p. A181.
- [11]. Liu X. H., Huang S., Picraux S. T., Li J., Zhu T., Huang J. Y., **Reversible nanopore formation in Ge nanowires during lithiation-delithiation cycling: an in situ transmission electron microscopy study**, *Nano letters* (**2011**), 11 (9), p. 3991.
- [12]. Ren J.-G., Wu Q.-H., Tang H., Hong G., Zhang W., Lee S.-T., **Germanium-graphene composite anode for high-energy lithium batteries with long cycle life**, *Journal of Materials Chemistry A* (**2013**), 1 (5), p. 1821.
- [13]. Liang W., Yang H., Fan F., Liu Y., Liu X., Huang J., Zhu T., Zhang S., **Tough germanium nanoparticles under electrochemical cycling**, *ACS nano* (**2013**), 7 (4), p. 3427.
- [14]. Klavetter K. C., Wood S. M., Lin Y.-M., Snider J. L., Davy N. C., Chockla A. M., Romanovicz D. K., Korgel B. A., Lee J.-W., Heller A., Mullins C. B., **A high-rate germanium-particle slurry cast Li-ion anode with high Coulombic efficiency and long cycle life**, *Journal of Power Sources* (**2013**), 238, p. 123.
- [15]. Jo G., Choi I., Ahn H., Park M. J., **Binder-free Ge nanoparticles-carbon hybrids for anode materials of advanced lithium batteries with high capacity and rate capability**, *Chemical communications* (**2012**), 48 (33), p. 3987.
- [16]. Hwang I. S., Kim J. C., Seo S. D., Lee S., Lee J. H., Kim D. W., **A binder-free Ge-nanoparticle anode assembled on multiwalled carbon nanotube networks for Li-ion batteries**, *Chemical communications* (**2012**), 48 (56), p. 7061.
- [17]. Cheng J., Du J., **Facile synthesis of germanium-graphene nanocomposites and their application as anode materials for lithium ion batteries**, *CrystEngComm* (**2012**), 14 (2), p. 397.
- [18]. Yang L. C., Gao Q. S., Li L., Tang Y., Wu Y. P., **Mesoporous germanium as anode material of high capacity and good cycling prepared by a mechanochemical reaction**, *Electrochemistry Communications* (**2010**), 12 (3), p. 418.
- [19]. Park M. H., Kim K., Kim J., Cho J., **Flexible dimensional control of high-capacity Li-ion-battery anodes: from 0D hollow to 3D porous germanium nanoparticle assemblies**, *Advanced materials* (**2010**), 22 (3), p. 415.
- [20]. Hwa Y., Park C.-M., Yoon S., Sohn H.-J., **The effect of Cu addition on Ge-based composite anode for Li-ion batteries**, *Electrochimica Acta* (**2010**), 55 (9), p. 3324.
- [21]. Min Gyu K., Jaephil C., **Nanocomposite of Amorphous Ge and Sn Nanoparticles as an Anode Material for Li Secondary Battery**, *Journal of The Electrochemical Society* (**2009**), 156, p. A277.
- [22]. Hyojin L., Hansu K., Seok-Gwang D., Jaephil C., **Synthesis and Optimization of Nanoparticle Ge Confined in a Carbon Matrix for Lithium Battery Anode Material**, *Journal of The Electrochemical Society* (**2007**), 154, p. A343.
- [23]. Lee H., Kim M., Choi C., Sun Y.-K., Yoon C., Cho J., **Surface-stabilized amorphous germanium nanoparticles for lithium-storage material**, *The journal of physical chemistry. B* (**2005**), 109 (44), p. 20719.



- [24]. Song T., Jeon Y., Samal M., Han H., Park H., Ha J., Yi D. K., Choi J.-M., Chang H., Choi Y.-M., Paik U., **A Ge inverse opal with porous walls as an anode for lithium ion batteries**, *Energy & Environmental Science* (2012), 5 (10), p. 9028.
- [25]. Mullane E., Kennedy T., Geaney H., Dickinson C., Ryan K. M., **Synthesis of Tin Catalyzed Silicon and Germanium Nanowires in a Solvent-Vapor System and Optimization of the Seed/Nanowire Interface for Dual Lithium Cycling**, *Chemistry of Materials* (2013), 25 (9), p. 1816.
- [26]. Kim H., Son Y., Park C., Cho J., Choi H. C., **Catalyst-free Direct Growth of a Single to a Few Layers of Graphene on a Germanium Nanowire for the Anode Material of a Lithium Battery**, *Angewandte Chemie* (2013), 52 (23), p. 5997.
- [27]. Yuan F.-W., Yang H.-J., Tuan H.-Y., **Alkanethiol-passivated ge nanowires as high-performance anode materials for lithium-ion batteries: the role of chemical surface functionalization**, *ACS nano* (2012), 6 (11), p. 9932.
- [28]. Tan L. P., Lu Z., Tan H. T., Zhu J., Rui X., Yan Q., Hng H. H., **Germanium nanowires-based carbon composite as anodes for lithium-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2012), 206, p. 253.
- [29]. Gu J., Collins S. M., Carim A. I., Hao X., Bartlett B. M., Maldonado S., **Template-free preparation of crystalline Ge nanowire film electrodes via an electrochemical liquid-liquid-solid process in water at ambient pressure and temperature for energy storage**, *Nano letters* (2012), 12 (9), p. 4617.
- [30]. Chockla A. M., Klavetter K. C., Mullins C. B., Korgel B. A., **Solution-grown germanium nanowire anodes for lithium-ion batteries**, *ACS applied materials & interfaces* (2012), 4 (9), p. 4658.
- [31]. Seo M.-H., Park M., Lee K. T., Kim K., Kim J., Cho J., **High performance Ge nanowire anode sheathed with carbon for lithium rechargeable batteries**, *Energy & Environmental Science* (2011), 4 (2), p. 425.
- [32]. Park M. H., Cho Y., Kim K., Kim J., Liu M., Cho J., **Germanium nanotubes prepared by using the Kirkendall effect as anodes for high-rate lithium batteries**, *Angewandte Chemie* (2011), 50 (41), p. 9647.
- [33]. Feng J. K., Lai M. O., Lu L., **Influence of grain size on lithium storage performance of germanium oxide films**, *Electrochimica Acta* (2012), 62, p. 103.
- [34]. Wang X. L., Han W. Q., Chen H., Bai J., Tyson T. A., Yu X. Q., Wang X. J., Yang X. Q., **Amorphous hierarchical porous GeO(x) as high-capacity anodes for Li ion batteries with very long cycling life**, *Journal of the American Chemical Society* (2011), 133 (51), p. 20692.
- [35]. Pereira N., Balasubramanian M., Dupont L., McBreen J., Klein L. C., Amatucci G. G., **The Electrochemistry of Germanium Nitride with Lithium**, *Journal of The Electrochemical Society* (2003), 150, p. A1118.
- [36]. Rudawski N. G., Yates B. R., Holzworth M. R., Jones K. S., Elliman R. G., Volinsky A. A., **Ion beam-mixed Ge electrodes for high capacity Li rechargeable batteries**, *Journal of Power Sources* (2013), 223, p. 336.
- [37]. Rudawski N. G., Darby B. L., Yates B. R., Jones K. S., Elliman R. G., Volinsky A. A., **Nanostructured ion beam-modified Ge films for high capacity Li ion battery anodes**, *Applied Physics Letters* (2012), 100 (8), p. 083111.



## ***Chapitre 4 : Systèmes multi-matériaux***

<b>4.1. Introduction .....</b>	<b>165</b>
<b>4.2. État de l'art.....</b>	<b>165</b>
4.2.1. Description des systèmes.....	165
4.2.1.1 Choix du matériau .....	166
4.2.1.2 Les différents types d'empilement .....	167
4.2.2. De la difficulté à établir un comparatif entre les différents matériaux .....	167
<b>4.3. Système silicium-cuivre .....</b>	<b>171</b>
4.3.1. Démarche .....	171
4.3.2. Électrodes à composition définie $\text{Si}_{1-x}\text{Cu}_x$ .....	174
4.3.2.1 Mise en œuvre.....	174
4.3.2.2 Caractérisations physico-chimiques.....	175
4.3.2.3 Caractérisations électrochimiques.....	176
4.3.3. Électrodes à gradient de composition.....	185
4.3.3.1 Préparation .....	185
4.3.3.2 Caractérisations chimiques.....	186
4.3.3.3 Caractérisations électrochimiques.....	186
<b>4.4. Conclusion.....</b>	<b>193</b>
<b>4.5. Références bibliographiques .....</b>	<b>194</b>



## 4.1. Introduction

Au cours des chapitres 1 et 2, il a été montré que les performances du silicium en présence d'un électrolyte liquide sont trop limitées actuellement pour envisager son utilisation dans un accumulateur commercial. L'interaction de la SEI avec la matière active reste le principal point faible, conduisant à des rendements faradiques insuffisants. Ces mauvaises performances sont liées voire amplifiées par à l'évolution géométrique de la matière active qui est susceptible d'empêcher la consolidation de la SEI, et donc de limiter ses propriétés de passivation. Lors des mesures d'autodécharge, la mauvaise qualité de la SEI conduit à une délithiation continue de la matière active, ce qui engendre une nouvelle fois une évolution géométrique. À titre d'exemple, en 50 jours, une électrode de silicium travaillant autour de  $3000 \text{ mAh.g}^{-1}$  perd environ  $300 \text{ mAh.g}^{-1}$ , ce qui équivaut à une variation volumique de 23 %. Les deux paramètres (mauvaise qualité de la SEI et variations volumiques) sont donc liés et conjointement responsables des mauvaises performances obtenues.

La modification de la composition de l'électrode peut constituer une voie d'amélioration. La limitation de la réactivité, des variations volumiques relatives, et le contrôle des potentiels d'insertion peuvent, en théorie, être ajustés par le couplage du silicium à d'autres matériaux. Des gains en termes de conductivité ionique/électronique peuvent également être attendus.

Ce chapitre décrit, dans un premier temps, les stratégies envisageables en matière de choix de matériaux et d'empilements, ainsi que celles étudiées dans la littérature. Principalement étudiés pour une application en électrolyte liquide, ces alliages peuvent également présenter un fort intérêt dans le cas des microaccumulateurs. Dans un second temps, le comportement électrochimique de plusieurs empilements préparés dans le cadre de cette étude sera décrit.

L'ensemble de ces considérations peut être envisagé sur des matériaux sous formes de couches minces, ou le cas échéant, de particules.

## 4.2. État de l'art

### 4.2.1. Description des systèmes

L'association du silicium avec un autre matériau (ou plus) offre de nombreuses combinaisons quant au choix de matériau (le matériau pouvant être actif ou inactif vis-à-vis du lithium) et de la nature du mélange. L'agencement de ces matériaux peut se faire selon un empilement bi-couches, multi-couches, ou sous forme d'un matériau homogène bi-constituants (alliage ou nano-dispersion), que cela soit pour une application microaccumulateur, ou pour l'étude des matériaux à l'aide d'une électrode modèle. Par souci de lisibilité, le système multi-matériaux sera noté SiM, avec « M » le matériau choisi.

#### 4.2.1.1 Choix du matériau

Dans le cas d'un matériau actif (alliable avec le lithium), l'approche consiste à choisir un matériau dont l'aptitude de déformation est plus faible que celle du silicium, et qui pourra être localisé entre le silicium et le substrat. Ceci permet de conserver une capacité spécifique *a priori* élevée. Il est donc important de connaître les alliages  $M_xLi$  accessibles, leurs variations volumiques par rapport au matériau M, ainsi que leurs potentiels de formation afin qu'ils soient compatibles avec ceux du système silicium-lithium.

Parmi les matériaux actifs couplés au silicium, les suivants ont fait l'objet d'une étude pour une application en tant qu'électrode négative pour accumulateur Li-ion : Ag<sup>[1, 2]</sup>, Al<sup>[3-13]</sup>, Au<sup>[14]</sup>, B<sup>[15]</sup>, Ca<sup>[16]</sup>, Ge<sup>[17-23]</sup>, Mg<sup>[24, 25]</sup>, Sn<sup>[1, 13, 26-30]</sup> et Zn<sup>[1, 9, 31]</sup>. La Figure 4.1 résume les variations volumiques que subissent certains de ces matériaux lors de l'insertion de lithium.

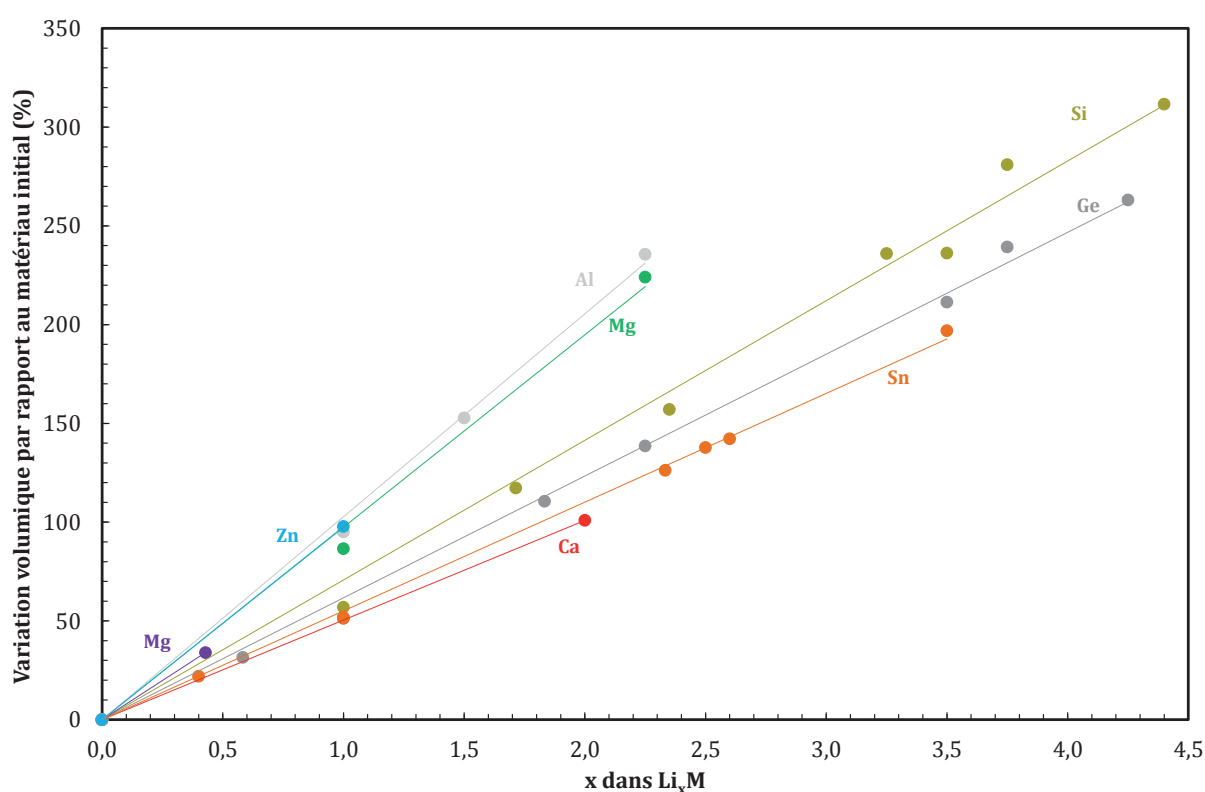


Figure 4.1 : Variations volumiques en fonction de la quantité de lithium inséré dans divers matériaux actifs avec le lithium.

Dans le cas d'un matériau inactif, il s'agit plutôt de « diluer » la matière active afin de limiter l'expansion volumique globale de l'électrode. Cette dilution se fait au détriment de la capacité spécifique, qui diminue plus ou moins selon la proportion des deux matériaux. Idéalement, le matériau M sera choisi pour sa bonne conductivité électronique et ses propriétés mécaniques. Il s'agit donc de trouver le bon compromis entre capacité, conductivité ionique, conductivité électronique et cyclabilité.



Parmi les matériaux inactifs couplés au silicium, les suivants ont fait l'objet d'une étude pour une application en tant qu'électrode négative pour accumulateur Li-ion : Ba<sup>[32]</sup>, Co<sup>[33]</sup>, Cr<sup>[34]</sup>, Cu<sup>[35-50]</sup>, Fe<sup>[32, 51-57]</sup>, Mo<sup>[22, 34, 58-61]</sup>, Ni<sup>[6, 13, 42, 57, 62-70]</sup>, Ti<sup>[9, 59, 63, 71-73]</sup>, V<sup>[59]</sup> et Y<sup>[74]</sup>.

Dans tous les cas, leurs propriétés mécaniques seront également un paramètre clé. En effet, un matériau au module d'Young élevé tendra à contraindre fortement le silicium pour limiter son expansion dans une dimension précise. Un matériau mou, au contraire, aura tendance à amortir ces contraintes. Il jouera plutôt le rôle de tampon. Parallèlement, la ductilité du matériau (sa capacité à se déformer sans rompre) semble être une caractéristique importante. Il convient de noter que ces propriétés mécaniques sont difficilement quantifiables (à l'aide d'une simulation par éléments finis par exemple), car, dans le cas d'un matériau actif, elles varient en permanence selon l'état de charge de l'électrode (taux de lithium inséré). De plus, et même dans le cas d'un matériau inactif, la structuration à l'échelle nanométrique de ces couches interdit d'extrapoler les propriétés mécaniques de ces matériaux à l'état massif, bien qu'une tendance puisse être supposée.

#### 4.2.1.2 Les différents types d'empilement

Dans le cas d'un système bi-couches<sup>[14, 20, 35-37, 39, 41, 43, 49, 62, 67, 68]</sup>, le matériau M (inactif) sera alors placé entre le silicium et l'électrolyte. Il pourra alors assurer un rôle de « renfort » mécanique en limitant l'expansion volumique dans une certaine direction ou en empêchant la formation de fissures. Malgré son inactivité vis-à-vis du lithium, la diffusion de ce dernier peut néanmoins se faire par des défauts (joints de grains, discontinuité de la couche, etc.). Dans la mesure où ce composé inactif sera en contact direct avec l'électrolyte, il sera nécessaire de vérifier la stabilité de la SEI à sa surface dans le cas d'un électrolyte liquide.

Une autre possibilité consiste à créer un empilement multi-couches<sup>[8, 9, 21, 23, 33, 39, 42, 51, 53-55, 58, 61, 75]</sup> (nombre total de couches supérieur ou égal à 3). Avec ce système, il est possible d'envisager une répartition des contraintes induites par l'expansion volumique entre l'ensemble des couches, en plus de forcer les variations volumiques dans une direction orthogonale à ces couches. De plus, la création d'interface peut, dans certains cas, favoriser la conduction ionique grâce à la présence de défauts agissant comme des chemins préférentiels de diffusion.

Enfin, le mélange des deux matériaux<sup>[1-4, 6, 10, 11, 15-19, 22, 24-33, 39, 40, 44-47, 52, 56, 57, 59, 60, 63, 65, 68-73, 76]</sup> est susceptible de prévenir la formation d'une interface franche au sein de l'électrode, tout en assurant une continuité des propriétés.

#### 4.2.2. De la difficulté à établir un comparatif entre les différents matériaux

La diversité des systèmes étudiés dans la littérature ne permet pas d'établir un classement franc des solutions conduisant aux meilleures performances. En effet, la multitude de paramètres (tels que l'épaisseur des couches ou la taille des particules, la morphologie, les bornes de potentiel, le régime de courant, l'électrolyte utilisé, etc.) rend impossible un travail de comparaison. D'une manière générale, la complexité du problème ne permet aux auteurs que de

proposer une analyse empirique des résultats. Quoi qu'il en soit, les auteurs concluent souvent à l'amélioration des performances électrochimiques de ces systèmes par rapport au silicium seul. Cependant, ces conclusions sont parfois discutables car déduites d'un nombre de cycles très faible (inférieur à 20), ou plus généralement d'une augmentation de la cyclabilité mais associée à une capacité plus faible (rapportée à la quantité de silicium) due à la présence du matériau M. Ce point nécessite une caractérisation complémentaire pour mettre en évidence l'intérêt du matériau M. En effet, la capacité plus faible indique que le silicium travaille sur une gamme plus restreinte de capacité, limitant alors les variations volumiques que subit le système. Or, il a souvent été montré que la limitation de la capacité améliore fortement la cyclabilité du silicium. En l'absence d'une comparaison de la cyclabilité à taux d'insertion équivalent par rapport au silicium ( $x$  dans  $\text{Li}_x\text{Si}$ ), il semble difficile de montrer l'intérêt de l'électrode multi-matériaux.

Plusieurs conclusions peuvent être cependant déduites de ces travaux. Tout d'abord, dans le cas où M est actif vis-à-vis du lithium, les meilleures performances ont été obtenues pour des matériaux présentant, purs, une cyclabilité supérieure à celle du silicium, tel que le germanium<sup>[19, 21, 23]</sup>. Ces études montrent qu'une augmentation du taux de germanium dans la composition globale de l'électrode améliore sa cyclabilité par rapport au silicium seul, mais reste en deçà de celle du germanium seul<sup>[19]</sup>. Une autre étude montre que les meilleures performances sont atteintes pour des compositions intermédiaires ( $\text{Si}_{0,84}\text{Ge}_{0,16}$ ), mais l'épaisseur des différentes couches caractérisées n'est pas constante<sup>[21]</sup> alors qu'il a été montré que la cyclabilité des couches minces dépend fortement de leur épaisseur<sup>[77]</sup>. Un comportement intéressant d'un point de vue fondamental a cependant été mis en avant. La réponse du mélange SiGe ne conduit pas à la somme des réponses des deux matériaux pris séparément, mais à une réponse intermédiaire bien définie laissant supposer que SiGe se comporte comme un composé à part entière<sup>[19]</sup>, principalement en insertion (Figure 4.2). Ce comportement avait déjà été observé lors des travaux de thèse de V.P. Phan<sup>[78]</sup>.

Dans le cas de l'aluminium, qui contrairement au germanium est peu performant à l'état pur<sup>[5, 12]</sup>, il a cependant été montré qu'une amélioration significative de la cyclabilité d'une couche mince de silicium<sup>[11]</sup> est obtenue par l'ajout de 18 % massique d'aluminium. Ce gain a été attribué à une amélioration de la conductivité électronique et ionique. Cependant, les signatures électrochimiques de ces films minces de SiAl obtenues par voltampérométrie cyclique ressemblent au profil standard du silicium, laissant supposer que l'aluminium n'est rapidement plus actif et agit comme un tampon mécanique. D'autres travaux exposent une utilisation intéressante des propriétés de l'aluminium<sup>[8]</sup>. Ils proposent une utilisation de ses plus faibles variations volumiques par rapport à celles du silicium pour créer une couche tampon permettant d'absorber le gradient de déformation entre le silicium et le substrat. Dans la même optique, une seconde couche intermédiaire à base de carbone est également ajoutée entre l'aluminium et le substrat (Figure 4.3). Les auteurs mettent en avant la capacité de cette architecture à répondre à un fort courant, avec des capacités relativement stables de l'ordre de 350 mAh.g<sup>-1</sup> sur une centaine de cycles réalisés à un régime de 40C.

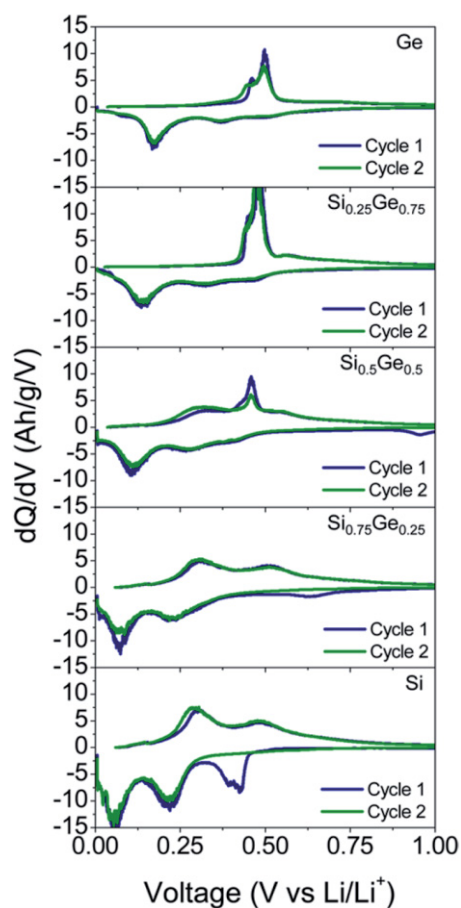


Figure 4.2 : Représentation de la courbe dérivée de la capacité en fonction du potentiel pour plusieurs compositions de couches mince  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ <sup>[19]</sup>.

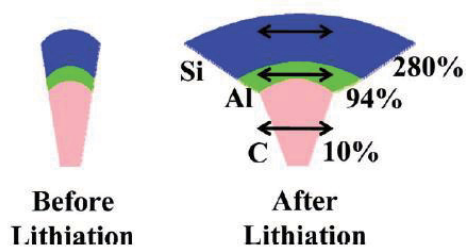
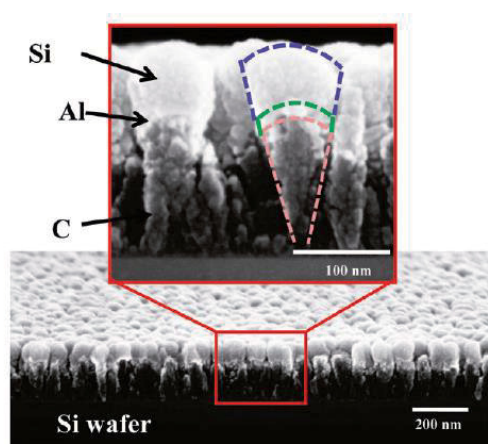


Figure 4.3 : Vue MEB en section du composite C-Al-Si et représentation schématique des variations de volume se produisant lors du cyclage électrochimique<sup>[8]</sup>.

Concernant les matériaux inactifs, d'une manière générale, l'augmentation de son taux dans la composition de l'électrode tend à augmenter la polarisation<sup>[34, 54, 61, 72]</sup>. Ceci s'accompagne également d'une forte modification du profil électrochimique par rapport à celui du silicium seul (Figure 4.4). Cette augmentation de résistivité a pour conséquence de nécessiter de poursuivre la charge jusqu'à des potentiels élevés afin d'oxyder l'électrode à des potentiels élevés<sup>[34]</sup>, ce qui réduit fortement l'intérêt de ce type de système pour une utilisation comme électrode négative.

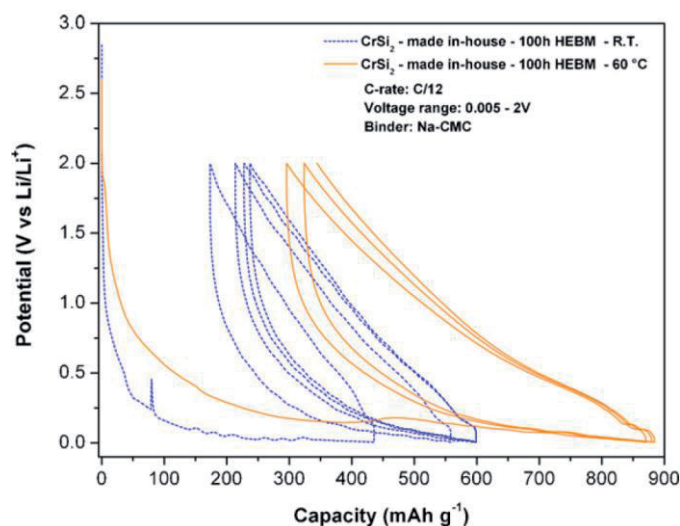


Figure 4.4 : Profils électrochimiques d'électrodes de  $\text{CrSi}_2$  cyclées face à du lithium métallique<sup>[34]</sup>.

Ce comportement a pu être quantifié sur des alliages SiMo sous forme de couches minces, par spectroscopie d'impédance<sup>[60]</sup>. Ainsi, la résistance de transfert de charge tend à augmenter avec l'augmentation du taux de molybdène, jusqu'à atteindre un maximum et ensuite diminuer vers des valeurs toujours supérieures à celle du silicium seul. L'augmentation du taux de molybdène dans l'électrode améliore le rendement faradique<sup>[59]</sup> mais parallèlement fait baisser la quantité de lithium inséré par atome de silicium. Cette amélioration du rendement faradique peut donc également provenir du fait que le silicium travaille sur une gamme réduite de capacité, en plus des plus faibles variations volumiques relatives induites par la présence de la matière inactive.

Un comportement intéressant a pu être observé sur une couche mince de silicium (500 nm) recouverte d'une couche mince plus fine (10-100 nm) de cuivre<sup>[41]</sup>. Les auteurs indiquent qu'une couche de cuivre de 40 nm conduit à une augmentation de la capacité délivrée à forts régimes de courant, de la cyclabilité et du rendement faradique de l'électrode. Selon eux, le cuivre agit comme une 'colle' qui permet au silicium de garder une cohésion mécanique lors du cyclage (de par sa ductilité) tout en empêchant l'exposition du silicium à l'électrolyte. Les couches de cuivre plus épaisses bloquent l'insertion de lithium.

L'effet d'un traitement thermique sur les performances électrochimiques de multi-couches Si/Fe a été étudié<sup>[54, 55]</sup>. Le traitement thermique permet aux matériaux d'interdiffuser, ce qui conduit à la formation d'une interphase entre chaque couche de l'empilement. L'augmentation de la température de ce traitement thermique génère logiquement une interdiffusion plus

complète. Le traitement thermique a pour effet d'augmenter la cyclabilité, au détriment de la capacité. L'interdiffusion de ces couches conduit donc vraisemblablement à une baisse de la conduction ionique au cœur de l'électrode.

Enfin, plusieurs groupes de recherche ont tenté de mettre au point une électrode multi-matériaux à base de silicium, avec un nombre de co-matériaux supérieur ou égal à 2<sup>[6-8, 13, 27, 32, 63, 73, 75]</sup>. Parmi ces études, deux présentent des avancées significatives<sup>[13, 63]</sup>. La première met en œuvre une électrode de composition globale  $\text{Ni}_{0,14}\text{Sn}_{0,17}\text{Si}_{0,32}\text{Al}_{0,037}\text{C}_{0,346}$  dont la morphologie consiste à noyer des particules de silicium sub-micrométriques (150 nm) dans une matrice de  $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$  et de carbone désordonné<sup>[13]</sup>. Ce composite permet d'obtenir des capacités de l'ordre de 920 mAh.g<sup>-1</sup> au troisième cycle et présente une perte progressive de capacité de 0,1 % par cycle, pendant 280 cycles, à un régime de C/50. Les auteurs ne font pas mention de l'utilisation d'un additif de passivation dans la composition de l'électrolyte. Ces bonnes performances sont attribuées à la capacité de la matrice à accommoder sans dommage les variations volumiques du silicium et de l'étain, et à maintenir une bonne conductivité électronique et ionique. Le rendement faradique est indiqué comme proche de 100 %, sans plus de précision malheureusement. Le comportement à fort courant reste également inconnu. La seconde étude<sup>[63]</sup> suit une approche similaire en noyant le silicium actif dans une matrice inactive de titane et de nickel par fusion et trempe afin de figer des phases stables à hautes températures (> 1100°C). L'électrode se compose donc de silicium,  $\text{Ni}_2\text{Ti}$ , et de  $\text{Si}_7\text{Ti}_4\text{Ni}_4$ . Les auteurs mettent en avant les bonnes performances électrochimiques du composite contenant 65 %<sub>at.</sub> de silicium avec des valeurs de rendement faradique largement supérieures à 99,5 % dans un électrolyte contenant 25 %<sub>v.</sub> de FEC. Malheureusement, la tenue en cyclage reste toujours faible avec une perte de capacité de 20 % en 100 cycles, associée à une capacité initiale de 500 mAh.g<sup>-1</sup>.

## 4.3. Système silicium-cuivre

### 4.3.1. Démarche

Cet état de l'art met en évidence les avantages potentiels d'associer le silicium à d'autres matériaux afin de moduler les propriétés globales de l'électrode. Plusieurs travaux montrent une amélioration significative du rendement faradique par l'ajout d'une matrice inactive par rapport au silicium seul. Ce résultat demande cependant à être confirmé par des mesures adaptées, notamment en imposant au silicium de travailler sur la même gamme de composition en lithium qu'une électrode de silicium pur afin de mettre en évidence l'intérêt de la matrice inactive. La motivation de ces travaux est la limitation des variations volumiques que subit l'électrode. Comme précédemment évoqué, cette variation volumique ne peut pas être diminuée de manière absolue car cela impliquerait une diminution du taux de lithium inséré, et donc de capacité. Par contre, les variations volumiques relatives peuvent être modulées par l'ajout d'un élément inactif. Cette dilution conduit irrémédiablement à une baisse de la capacité spécifique de l'électrode globale. Pour un accumulateur massif, il est communément admis (*cf.* chapitre 1) que les gains en capacités spécifiques au sein d'un accumulateur complet ne sont pas significatifs

au-delà d'un rapport de capacité spécifique des deux électrodes de 8-10, ce qui correspond dans le cas du  $\text{LiCoO}_2$  ( $145 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) à une capacité de 1100-1500  $\text{mAh.g}^{-1}$  pour l'électrode SiM. Ainsi, il est possible d'envisager la dilution du silicium dans une quantité relativement importante de matière inactive. À titre d'exemple, cela imposerait à une électrode composée de 50 % massique de silicium et de 50 % massique de matériau inactif de travailler au moins sur 2200  $\text{mAh.g}^{-1}$  de silicium (avec l'objectif que l'électrode ait une capacité massique globale de 1100  $\text{mAh.g}^{-1}$ ). De plus, cette stratégie impose au silicium de travailler sur une large gamme de capacité, et donc une large gamme de potentiel. Ainsi, cette stratégie permet de globalement diminuer les potentiels de fonctionnement de l'électrode par rapport à une simple limitation du potentiel d'insertion du silicium pur.

Bien que les variations volumiques ne soient pas, intrinsèquement, néfastes à la cyclabilité de couches minces de silicium<sup>[79]</sup>, elles constituent cependant le point de départ de divers problèmes empêchant ce matériau d'être intégré dans un système commercial. Parmi ces problèmes, il est possible de mentionner la constante évolution de l'interface électrode/électrolyte liquide conduisant à la formation en continu de la SEI (*cf.* chapitre 2). Les variations volumiques peuvent également entraîner, par le biais des contraintes induites, une décohésion partielle de la matière active, la rendant alors inopérante. Ce problème peut également survenir dans le cas des microaccumulateurs. Une des approches proposées dans ces travaux a été de mettre en œuvre, sous forme de couche mince, une électrode dont la composition varie selon l'épaisseur, dans le but d'obtenir les caractéristiques suivantes :

- une interphase dont la composition évolue progressivement pour avoir une bonne adhésion de la matière active sur le collecteur de courant,
- une augmentation progressive de la concentration en silicium du substrat vers la surface de la couche mince, permettant de répartir les contraintes de cisaillement.

Parmi les différents matériaux envisageables, le cuivre semble être un bon candidat de par sa bonne conductivité électronique, sa facilité de mise en œuvre par pulvérisation cathodique, ainsi que sa disponibilité et son coût raisonnable.

Le profil de concentration de cette électrode à gradient de composition est schématisé sur la Figure 4.5. L'influence de plusieurs paramètres est à étudier :

- l'épaisseur de la couche de cuivre en contact avec le substrat (1). La première couche de cuivre permet de créer une continuité de composition entre le substrat et la couche mince à base de silicium et donc de jouer le rôle de tampon mécanique à l'interface électrode/substrat. Si cette couche est trop fine, les fortes contraintes peuvent entraîner un décollement de la couche mince.
- La concentration en silicium proche du substrat (2). La concentration initiale (minimale) en silicium ne doit pas être trop importante au risque de supprimer l'intérêt du tampon mécanique. Elle ne doit pas non plus être trop faible au risque de limiter la conduction ionique au sein de cette partie de l'électrode (riche en cuivre).



- le gradient de concentration (3) ne doit pas être trop abrupt au risque de perdre l'intérêt d'une répartition des efforts.

Une fois les valeurs de ces paramètres optimisées, de petits ajustements pourront éventuellement être envisagés, tels que :

- une couche de silicium pur pour améliorer la capacité spécifique de l'électrode (4).
- un dépôt de cuivre à la surface de l'électrode, qui selon certaines études<sup>[41, 43]</sup>, tend à améliorer la cyclabilité et la densité de courant applicable.

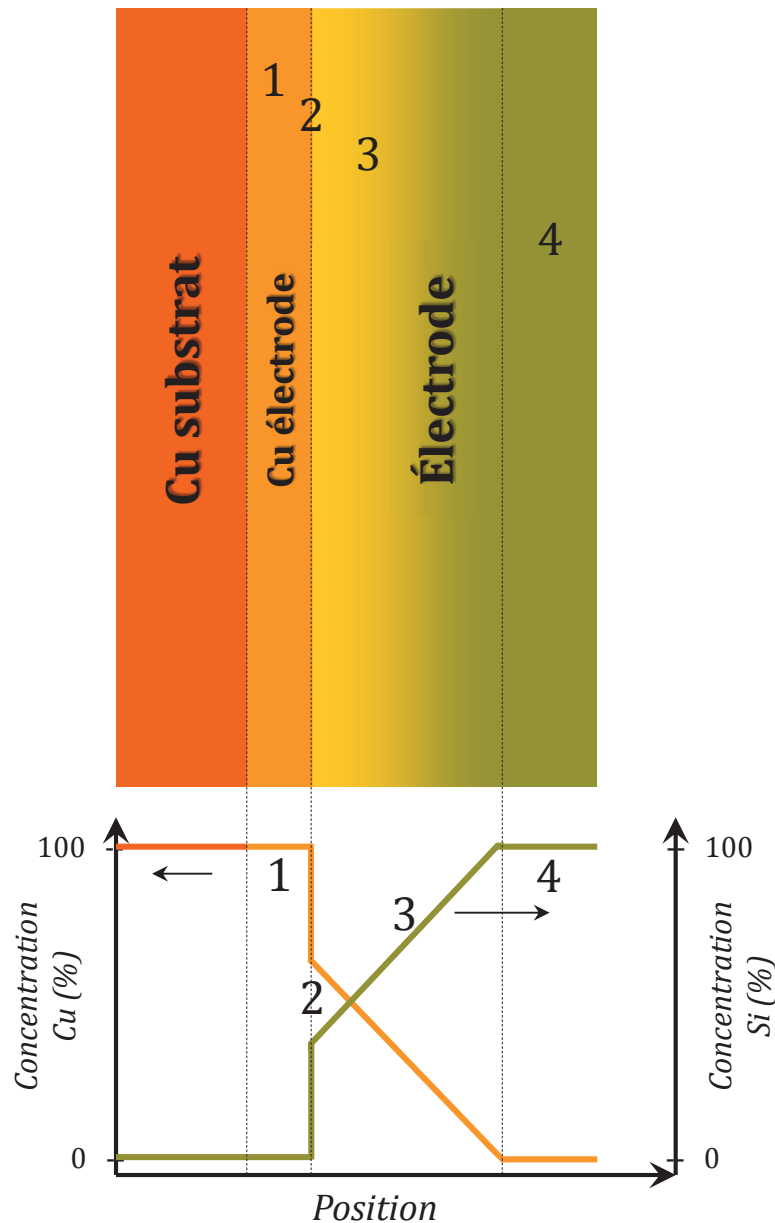


Figure 4.5 : Représentation en coupe de l'électrode à gradient de composition, ainsi que les concentrations des constituants sur son épaisseur.

Afin d'optimiser au mieux ces paramètres, et notamment le gradient de concentration, le comportement électrochimique de deux compositions  $\text{Si}_{1-x}\text{Cu}_x$  a été étudié au préalable.



### 4.3.2. Électrodes à composition définie $\text{Si}_{1-x}\text{Cu}_x$

#### 4.3.2.1 Mise en œuvre

Les électrodes  $\text{Si}_x\text{Cu}_{1-x}$  sont préparées par pulvérisation cathodique RF à cathode magnétron, à l'aide de deux cibles (silicium et cuivre) en mode co-pulvérisation.

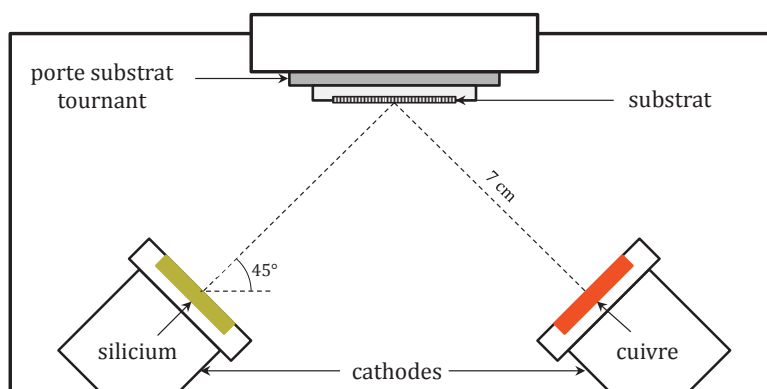


Figure 4.6 : Schéma du principe de co-pulvérisation.

La composition de la couche est modulée par les puissances appliquées sur chacune des cibles. L'utilisation d'un porte-substrat tournant permet d'augmenter la surface de la zone homogène (en composition et en épaisseur). Les dépôts ont été réalisés sous plasma d'argon, à une pression de 0,5 Pa, après que l'enceinte ait atteint un vide minimum de  $7 \cdot 10^{-7}$  mbar, sans chauffage intentionnel du substrat. Le Tableau 4.1 résume les vitesses de dépôts de ces deux éléments dans cette configuration.

Tableau 4.1 : Vitesse de dépôt (en  $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ) du silicium et du cuivre, à différentes puissances (pour des cibles de 3 pouces de diamètre), dans un plasma d'argon à 0,5 Pa.

	10 W	15 W	25 W	75 W
<b>Cuivre</b>	0,33	0,78	2	/
<b>Silicium</b>	/	/	/	1,91

Deux compositions d'électrodes  $\text{Si}_{1-x}\text{Cu}_x$  à composition définie ont été mises en œuvre : la première avec une puissance appliquée à la cible de cuivre de 10 W, et la seconde avec une puissance de 25 W. La puissance appliquée à la cible de silicium est identique (75 W) pour les deux compositions.

Il est important de préciser que la dénomination «  $\text{Si}_{1-x}\text{Cu}_x$  » ne fait pas référence à un composé défini. Thermodynamiquement, seules les phases  $\text{Cu}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ , et  $\text{Cu}_5\text{Si}$  existent à température ambiante. On peut donc s'attendre en théorie à obtenir un mélange biphasé de  $\text{Cu}_3\text{Si}$  dans une matrice de silicium tant que la proportion de cuivre reste inférieure à 75 % atomique. Cependant, la pulvérisation cathodique permet de préparer des composés binaires métastables.

#### 4.3.2.2 Caractérisations physico-chimiques

Le Tableau 4.2 résume les caractéristiques des électrodes étudiées. Le premier élément marquant est que l'épaisseur des couches  $\text{Si}_{1-x}\text{Cu}_x$  est plus importante que la somme des épaisseurs des matériaux purs pris séparément, dans les mêmes conditions. L'estimation de la composition (à partir des vitesses de dépôt<sup>19</sup>) est proche de la valeur obtenue par microsonde de Castaing.

Tableau 4.2 : Propriétés des électrodes mises en œuvre. Les pourcentages atomiques donnés sont calculés avec l'hypothèse que le silicium et le cuivre sont les seuls éléments présents.

Puissance cible de cuivre (W)	Épaisseur totale mesurée $\Sigma$ Épaisseurs éléments seuls	% <sub>at.</sub> de silicium (théorique)	% <sub>at.</sub> de silicium (Castaing)
10	1,28	78	81
25	1,54	36	37

Les profils de concentration sur l'épaisseur des électrodes ont été contrôlés par microscopie Auger (Figure 4.7). La couche mince riche en silicium présente une concentration homogène sur toute l'épaisseur du substrat. Une couche très fine d'oxydation a pu être détectée en surface, ce qui semble logique au regard des éléments présents. La couche mince plus riche en cuivre s'oxyde par contre fortement en surface, mais aussi dans l'épaisseur lors de son passage à l'atmosphère.

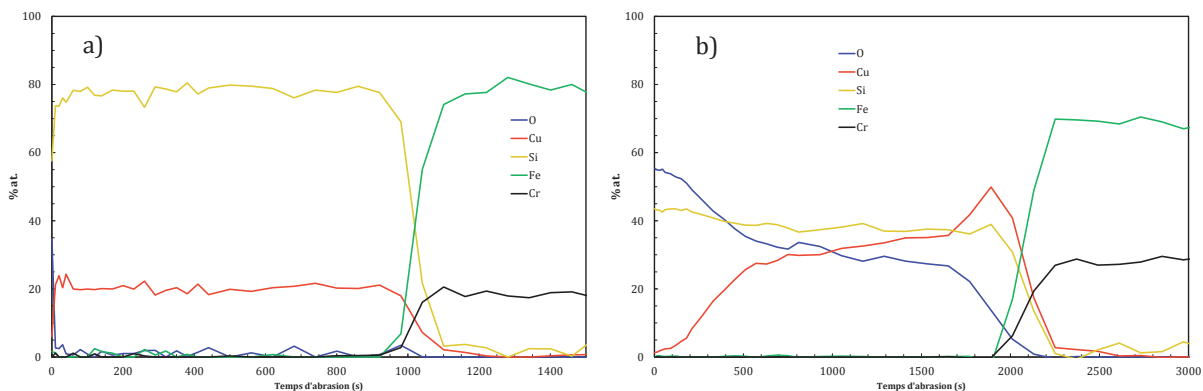


Figure 4.7 : Concentration élémentaire en fonction de l'épaisseur d'analyse, obtenue par microscopie Auger couplée à de l'abrasion ionique. a) Couche mince riche en silicium (silicium : 75 W ; cuivre : 10 W). b) Couche mince riche en cuivre (silicium : 75 W ; cuivre : 25 W). Les dépôts ont été réalisés sur un substrat d'inoc afin d'accroître le contraste chimique des éléments pour l'analyse élémentaire.

<sup>19</sup> Le pourcentage atomique de silicium dans le mélange peut s'estimer à partir des vitesses de dépôts ( $V$ ) par la relation suivante :

$$\%_{\text{at. Si}} = \frac{1}{1 + \frac{V_{\text{Cu}} \cdot D_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{Si}}}{V_{\text{Si}} \cdot D_{\text{Si}} \cdot M_{\text{Cu}}}}$$

avec  $D$ , la densité et  $M$ , la masse molaire.

Ce phénomène d'oxydation a pu être constaté visuellement, la couche passant en 24h d'exposition à l'air d'un aspect métallique à une couleur très foncée (anthracite).

La conductivité électronique des couches minces a été mesurée par la méthode des 4 pointes (Tableau 5). Celle du germanium est donnée à titre de comparaison.

Tableau 4.3 : Résistivité déterminée par la méthode des 4 pointes sur un substrat plan de verre. La dernière colonne correspond à la polarisation induite par un courant de 1 C ( $8,34 \text{ A.cm}^{-3}$ ) sur une couche de  $1 \mu\text{m}$  (ou  $10 \mu\text{m}$ ).

Électrode	Résistivité ( $\Omega\text{.cm}$ )	Polarisation induite (mV)*
<b>Si</b>	$\approx 3000$	0,25 mV (25 mV)
<b>Ge</b>	$\approx 300$	0,025 mV (2,5 mV)
<b>Si<sub>0,81</sub>Cu<sub>0,19</sub></b>	$\approx 0,1$	0,000008 mV (0,0008 mV)
<b>Si<sub>0,37</sub>Cu<sub>0,63</sub></b>	$\approx 0,0005$	...

Comme attendu, l'ajout de cuivre augmente considérablement la conductivité électronique du film à base de silicium. La résistivité du silicium seul non dopé est très élevée par rapport aux autres électrodes étudiées. Cependant, elle ne semble pourtant pas être une caractéristique limitante vis-à-vis de l'utilisation de ce matériau. En effet, la polarisation associée à la résistivité d'une électrode de 200 nm de silicium parcouru par un courant équivalant à un régime de 20 C, ne sera que de 0,2 mV. De plus, ceci correspond au cas le plus défavorable, où le silicium est totalement délithié. Il a été montré que l'enrichissement du silicium en lithium tend aussi à diminuer notablement sa résistivité<sup>[80]</sup>. À ces régimes, il est plus probable que la diffusion du lithium dans le silicium reste la principale source de polarisation.

#### 4.3.2.3 Caractérisations électrochimiques

##### **Si<sub>0,81</sub>Cu<sub>0,19</sub>**

Le comportement électrochimique de ces couches minces de Si<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> a été comparé à celui du silicium. La Figure 4.8 présente la cyclabilité et le rendement faradique des couches minces de composition Si<sub>0,81</sub>Cu<sub>0,19</sub>. L'épaisseur indiquée correspond à l'épaisseur totale de l'électrode. Dans le cas de l'électrode de 123 nm, le silicium seul aurait une épaisseur de 82 nm, alors que dans celle de 200 nm, l'équivalent en silicium est de 133 nm. La capacité est exprimée en mAh.g<sup>-1</sup> de silicium afin de pouvoir comparer la manière dont la matière active travaille dans ces deux environnements.

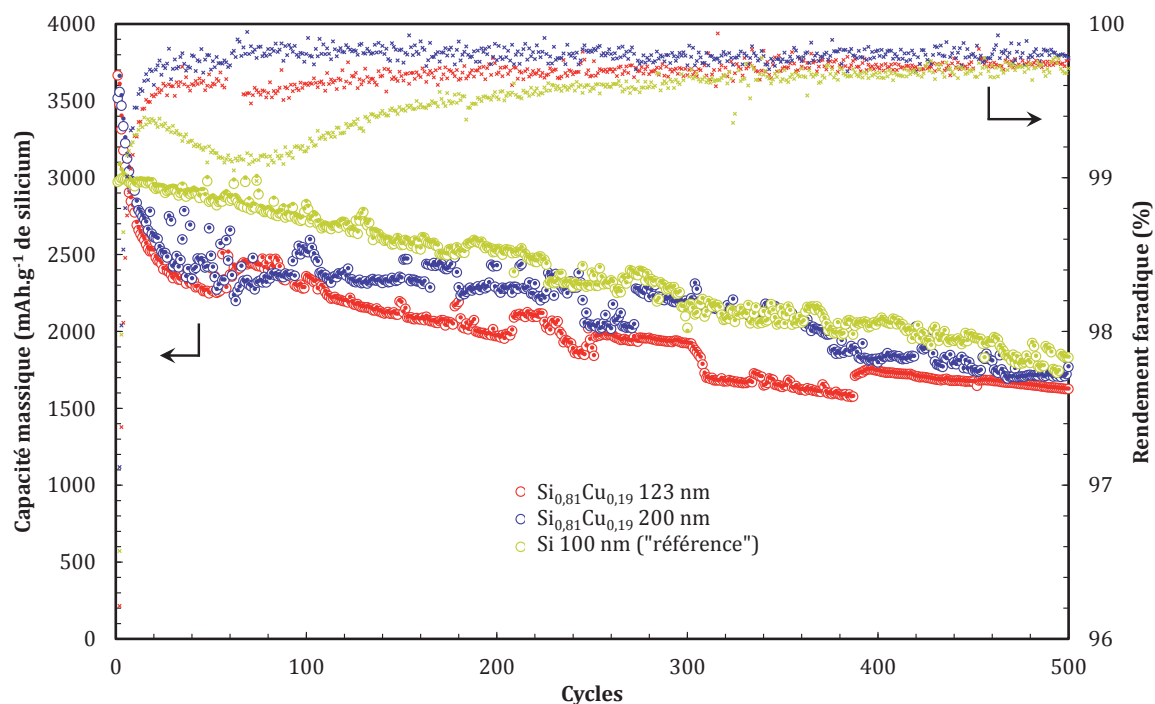


Figure 4.8 : Cyclabilité et rendement faradique d'électrodes  $\text{Si}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$  cyclées entre 0 et 1 V, à un régime de  $C/4$ , dans un électrolyte binaire avec 2 % VC.

À l'exception des 5 premiers cycles, le silicium en présence de cuivre fonctionne sur une gamme de capacité moins importante que le silicium seul. Au-delà de 50 cycles, la perte de capacité est comparable dans les deux systèmes. À titre indicatif, dans le cas des électrodes  $\text{Si}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$ , une capacité de 2200 mAh par gramme de silicium (correspondant environ à la capacité médiane des performances mesurées dans la Figure 4.8) équivaut à environ 1300 mAh par gramme d'électrode.

Les électrodes  $\text{Si}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$  ont une réponse en capacité au cours des cycles plus erratique que l'électrode de silicium, comme si une partie de la matière se retrouvait alternativement active et inactive. Comme le montre le profil de tension sur la Figure 4.9, cette variation de capacité provient d'un incrément de polarisation apparaissant, ou non au cours de l'insertion et modifiant significativement la quantité de lithium inséré en l'absence de floating. Cette différence significative de capacité insérée associée à une si petite polarisation provient de l'allure de la courbe au voisinage de 0 V/ $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Dans cette zone, la pente du profil est très faible (de l'ordre de  $9 \text{ mAh.g}^{-1}.\text{mV}^{-1}$ ) et la moindre polarisation (ici de l'ordre de 10-20 mV) a une conséquence significative sur la capacité.

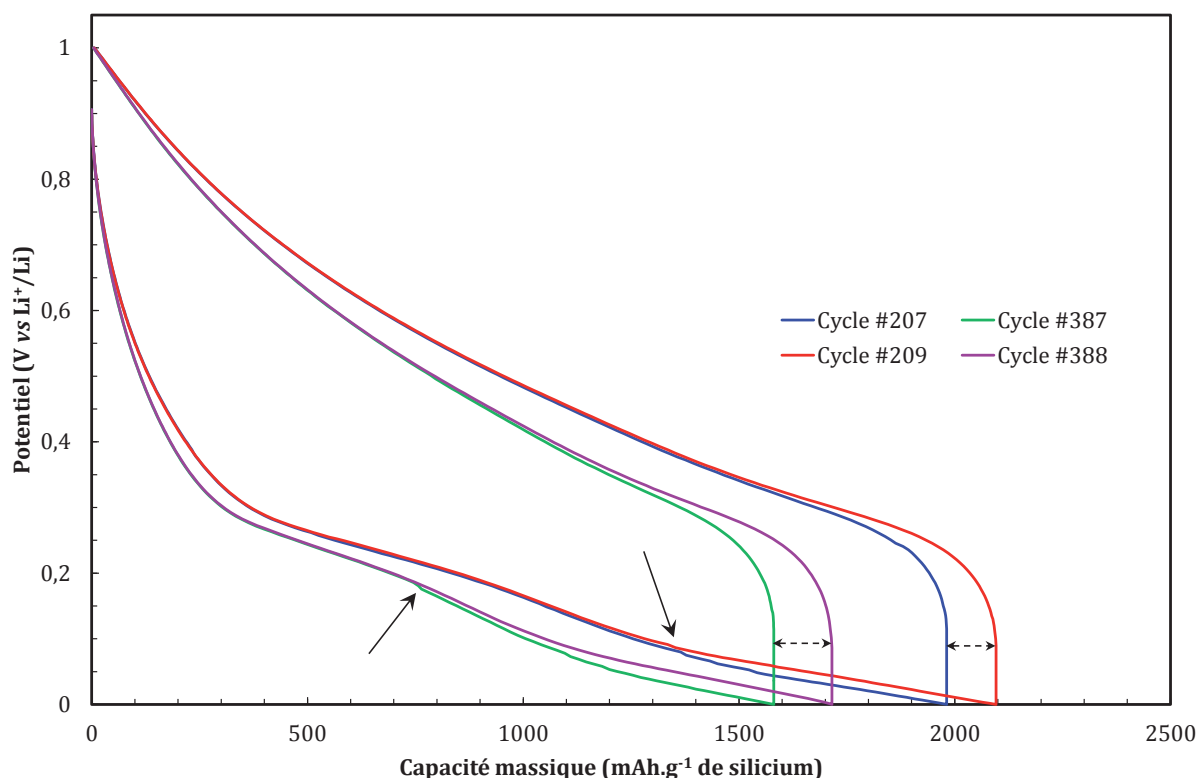


Figure 4.9 : Profils de tension de l'électrode  $\text{Si}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$  de 123 nm décrite dans la Figure 4.8.

Bien qu'inactif vis-à-vis du lithium, la présence de cuivre conduit à une modification des profils de tension (sous courant) des électrodes  $\text{Si}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$  par rapport au silicium seul (Figure 4.10). La Figure 4.10a compare ces deux électrodes au 6<sup>ème</sup> cycle, où les deux systèmes ont une capacité très proche. Le cuivre conduit globalement à une polarisation légèrement plus importante en insertion, et bien plus marquée en extraction. Les deux principales étapes d'insertion sont visibles en présence de cuivre, mais le profil en extraction est bien plus lissé. Il est surprenant de constater qu'aux potentiels supérieurs à 0,3 V, la présence de cuivre dans l'électrode semble faciliter l'insertion du lithium dans le film. Ce phénomène est visible sur l'ensemble du cyclage (Figure 4.10b, c et d). Au cours des cycles, les profils des deux systèmes tendent à se superposer. La Figure 4.11 représente la polarisation à mi-charge de ces deux électrodes, ainsi que le potentiel de décharge à mi-charge et le potentiel de charge à mi-charge, permettant de quantifier leurs évolutions relatives. Il s'avèrent que les polarisations à mi-charge des deux électrodes évoluent de manière opposée au cours du cyclage : celle du silicium augmente alors que celle de  $\text{Si}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$  diminue. Cette diminution indique que le comportement du silicium associé au cuivre tend à se rapprocher de plus en plus du comportement du silicium seul. De plus, la différence observée entre ces deux compositions provient uniquement du potentiel de charge à mi-charge, plus élevé en présence de cuivre. Ces deux phénomènes peuvent s'expliquer par une ségrégation du silicium et du cuivre lors des cycles lithiation/délithiation. La polarisation supplémentaire observée en charge en présence de cuivre peut donc être liée à l'énergie nécessaire à générer des surfaces au sein de l'électrode du fait de la ségrégation du silicium et du cuivre lors de la délithiation. Ces évolutions restent cependant relativement lentes et nécessitent plusieurs centaines de cycle pour être visibles.

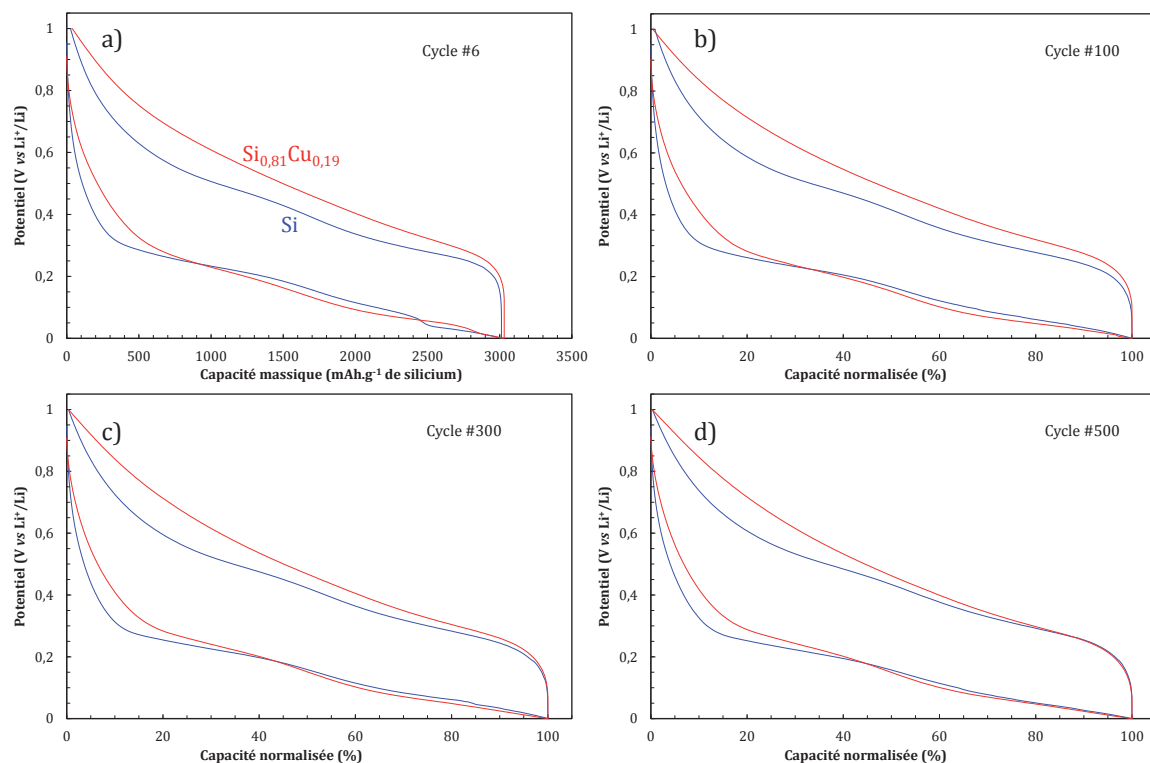


Figure 4.10 : Profils de tension d'électrodes  $\text{Si}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$  (rouge) et de silicium (bleu) cyclées entre 0 et 1 V, à un régime de  $C/4$ , dans un électrolyte binaire avec 2 % VC. a) Représentation du cycle #6 où les deux systèmes ont une capacité très proche. b), c) et d) Représentation normalisée à différents stades de vieillissement.

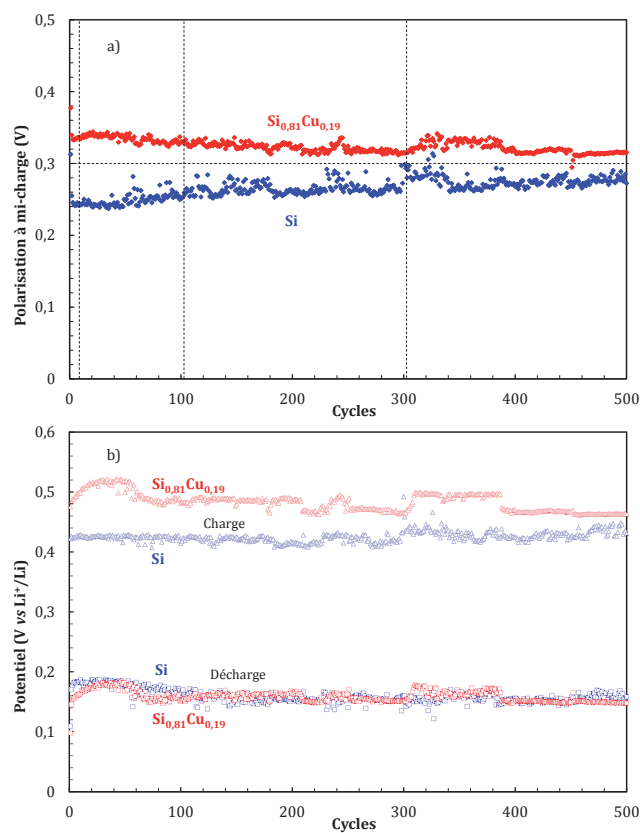


Figure 4.11 : a) Polarisation à mi-charge (correspondant à la différence entre le potentiel de charge à mi-charge et le potentiel de décharge à mi-charge) d'une électrode de silicium de 100 nm et d'une électrode  $\text{Si}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$  de 123 nm, cyclées dans les conditions décrites dans la Figure 4.8. b) Détails des potentiels de charge et de décharge à mi-charge.

Le rendement faradique des électrodes  $\text{Si}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$  est nettement supérieur à celui du silicium seul, au moins durant les 300 premiers cycles. À noter que les rendements faradiques du premier cycle de l'électrode de silicium de 100 nm et de l'électrode  $\text{Si}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$  de 123 nm sont très proches, 74,0 % et 73,5 %, respectivement. Cependant, le fait que les électrodes  $\text{Si}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$  travaillent sur une gamme de capacité moins importante que le silicium limite les variations volumiques et le temps passé à bas potentiel. L'influence du cuivre sur le rendement faradique ne peut être quantifié qu'en imposant aux deux systèmes de travailler sur la même capacité. Cette caractérisation a été réalisée en imposant une capacité de 2800 mAh par gramme de silicium, à une électrode de 100 nm et à une électrode  $\text{Si}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$  de 200 nm d'épaisseur totale (133 nm équivalent de silicium), et en ajoutant une étape à potentiel constant de 2 heures maximum en fin d'insertion (Figure 4.12).

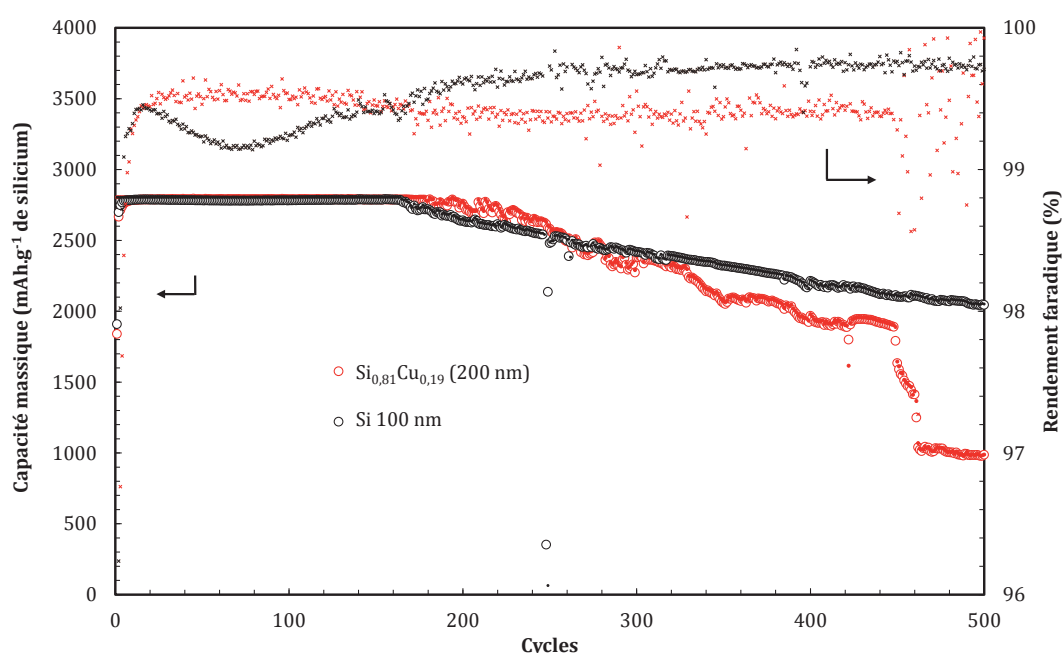


Figure 4.12 : Cyclabilité et rendement faradique d'électrodes  $\text{Si}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$  et de silicium cyclées entre 0 et 1 V, à un régime de  $C/4$ , dans un électrolyte binaire avec 2 % VC, dont la capacité est imposée à 2800  $\text{mAh.g}^{-1}$  de silicium par un floating de 2 heures en fin d'insertion.

Il s'avère que la présence de cuivre conduit à une amélioration nette du rendement faradique tant que le système est capable de tenir la consigne de capacité, c'est-à-dire autour du 160<sup>ème</sup> cycle. Au-delà, le rendement faradique du silicium seul devient supérieur à celui de l'électrode  $\text{Si}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$ . Il est intéressant de noter que l'évolution du rendement faradique diffère pour ces deux systèmes. Celui du silicium augmente durant les 20 premiers cycles, puis diminue pour ensuite ré-augmenter alors que celui de l'électrode  $\text{Si}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$  reste relativement constant. Le rendement faradique peut être associé (en partie) à l'évolution morphologique de l'électrode et notamment de l'interface électrode/électrolyte. Dans le cas du silicium, cette baisse du rendement faradique indique que la couche mince se fissure, générant de nouvelles surfaces actives où l'électrolyte se réduit. Ensuite, l'augmentation du rendement faradique indique que la création de nouvelles zones actives en contact avec l'électrolyte liquide est de moins en moins importante. Dans le cas de l'électrode  $\text{Si}_{0,81}\text{Si}_{0,19}$ , la constance de son rendement faradique peut



indiquer que la fissuration est plus progressive du fait de la présence de cuivre, permettant de générer des variations volumiques relatives moins importantes que dans le cas du silicium seul. Ce résultat peut suggérer qu'en limitant la capacité insérée à une valeur inférieure (de l'ordre de 2000 mAh.g<sup>-1</sup> de silicium), le cuivre pourrait améliorer significativement le rendement faradique sur un nombre de cycles plus conséquent.

Un comportement intéressant a pu être observé lorsque qu'il a été tenté d'obtenir la phase cristallisée Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> en présence de cuivre. La Figure 4.13 met en évidence que la présence de cuivre dans le silicium contrarie le mécanisme de cristallisation. Alors que la formation de cette phase (mise en évidence par le plateau à 440 mV) débute dès 2 heures de maintien du potentiel en fin de réduction dans le cas du silicium pur, il s'avère que celle-ci ne se déclenche pas dans le cas de l'électrode de Si<sub>0,81</sub>Cu<sub>0,19</sub>, même après le dépôt de lithium à sa surface (intervenant en deçà de -20 mV). Près de 100 cycles avec un dépôt de lithium sont nécessaires pour distinguer l'apparition d'une fraction de phase Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> dans l'électrode Si<sub>0,81</sub>Cu<sub>0,19</sub> (flèche rouge, Figure 4.13b). Il convient cependant de noter que les capacités obtenues dans le cas de l'électrode Si<sub>0,81</sub>Cu<sub>0,19</sub> restent plus faibles que celle du silicium, malgré une insertion allant jusqu'au dépôt de lithium à la surface de l'électrode.

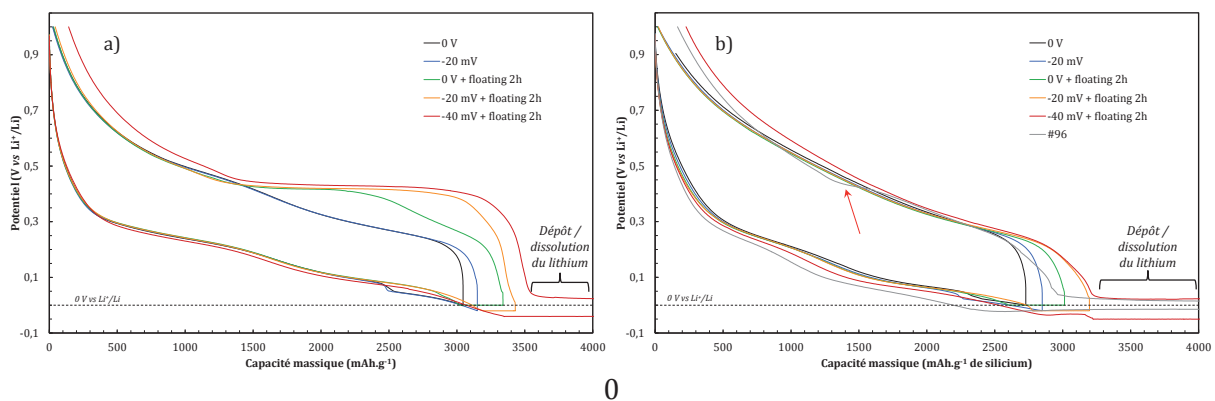


Figure 4.13 : Profils de tension d'une électrode silicium de 100 nm (a) et d'une électrode Si<sub>0,81</sub>Cu<sub>0,19</sub> de 123 nm (b) cyclées entre 0 et 1 V, à un régime de C/4, dans un électrolyte binaire avec 2 % VC, en fonction du potentiel de fin d'insertion et de la durée d'un floating.

Ainsi, 3 hypothèses peuvent être formulées quant à « l'absence » de cristallisation en présence de cuivre :

- Le cuivre conduit à une diminution de la conduction du lithium dans l'électrode, l'empêchant d'atteindre la composition Li<sub>x</sub>Si requise pour déclencher la cristallisation.
- Le cuivre conduit à une augmentation de la résistance de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte qui ne permet pas d'atteindre la composition visée dans la gamme de tension utilisée.
- Enfin, l'hypothèse la plus évidente est que la présence de cuivre au sein de l'alliage Li<sub>x</sub>Si perturbe la formation de clusters purs de Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>.

Ces hypothèses ne sont pas incompatibles entre elles, mais, à ce stade, il est difficile de déterminer leurs contributions relatives, ou même de les vérifier.

La présence de cuivre au sein du film contrariant visiblement la mise en ordre d'alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$ , nous avons donc voulu déterminer si celle-ci pouvait également faire disparaître l'effet mémoire (*cf.* Chapitre 2). Une électrode  $\text{Si}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$  de 200 nm a donc été cyclée dans un électrolyte binaire avec 2 % VC, à un régime de C/8, entre 0,02 et 1 V pendant 5 cycles, puis entre 0,02 et 0,44 V pendant 50 cycles (Figure 4.14). Cette première caractérisation n'a pas permis de mettre en évidence une quelconque perte de capacité attribuable à un effet mémoire. Les capacités durant le cyclage limité sont cependant assez faibles (de l'ordre de 1000  $\text{mAh.g}^{-1}$  de silicium). Or, il a précédemment été montré qu'une des conditions d'apparition de l'effet mémoire est un taux de lithiation suffisamment élevé. Ainsi, afin de se placer dans des conditions compatibles à son apparition, un floating de 2 heures a été appliqué en fin d'insertion.

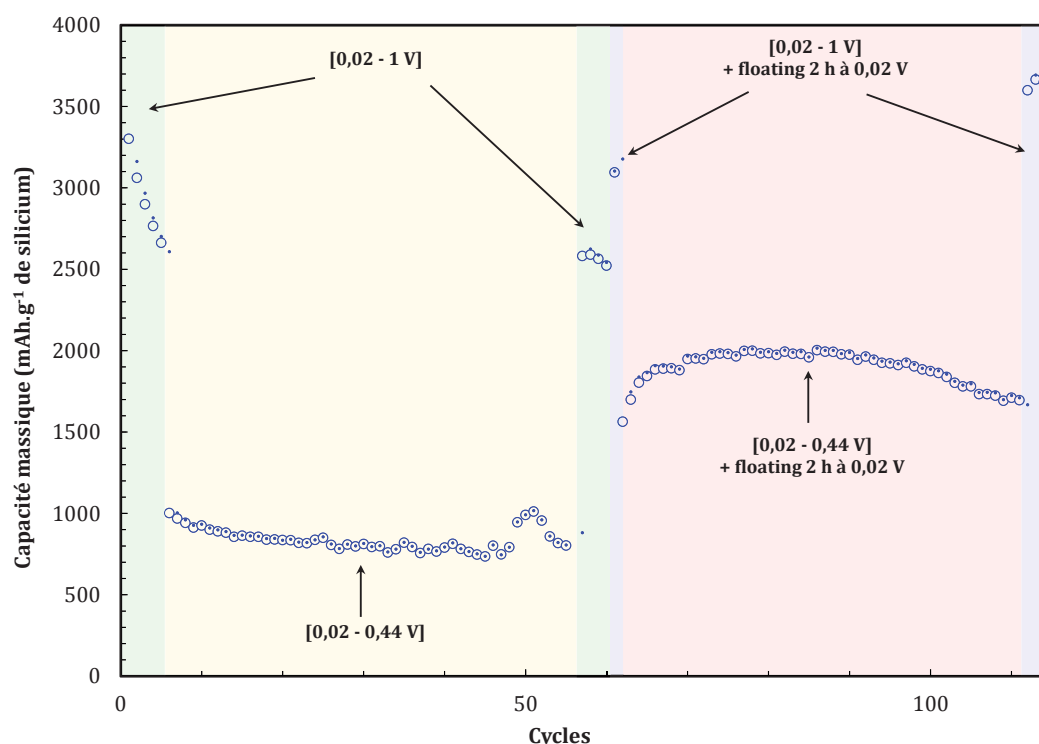


Figure 4.14 : Tentative de mise en évidence de l'effet mémoire sur une électrode  $\text{Si}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$  de 200 nm dans un électrolyte binaire avec 2 % VC, à un régime de C/8.

Le floating en fin d'insertion permet d'augmenter significativement la quantité de lithium insérée que cela soit pour les cycles de contrôle [0,02 – 1 V] ou les cycles limités [0,02 – 0,44 V]. Une légère baisse de capacité est mesurée lors de ce cyclage limité avec floating, précédée d'une légère augmentation. Cette baisse de capacité est bien plus faible que celle observée avec le silicium pur. Dans le but de vérifier si cette baisse de capacité est attribuable à un début d'effet mémoire, le rendement faradique ( $Q_{c,n}/Q_{d,n}$ ) et le ratio capacité insérée au cycle n divisée par la capacité extraite au n-1 ( $Q_{d,n}/Q_{c,n-1}$ ) sont représentés sur la Figure 4.15.

Le rendement faradique évolue normalement et n'affiche pas de forte chute comme cela avait pu être le cas pour le silicium seul. Dans le cas du ratio  $Q_{d,n}/Q_{c,n-1}$ , des variations assez notables sont mesurées mais sa valeur globale reste autour de 100 %. Ainsi, il est possible

d'affirmer que l'électrode  $\text{Si}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$  ne présente pas les manifestations de l'effet mémoire dans les conditions où une électrode de silicium présente, quant à elle, une forte chute de capacité.

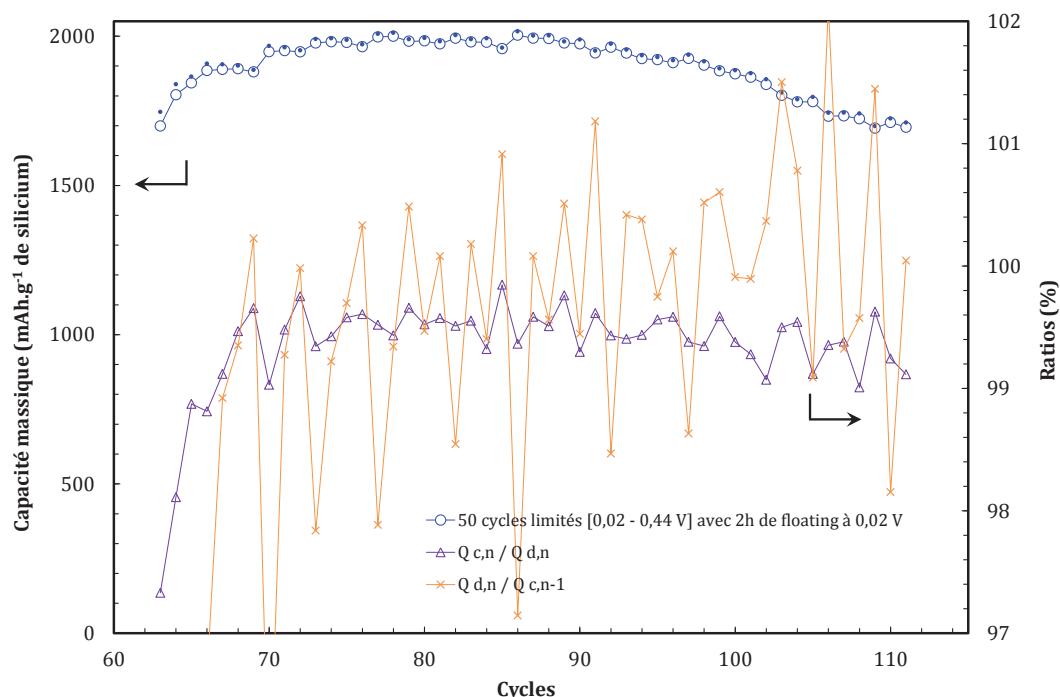


Figure 4.15 : Zoom de la Figure 4.14 incluant l'évolution du rendement faradique ( $Q_{c,n} / Q_{d,n}$ ) et du rapport de la capacité déchargée sur la capacité chargée au cycle précédent ( $Q_{d,n} / Q_{c,n-1}$ ).

Il n'a pas été possible de déterminer si cette faible perte de capacité est totalement réversible en poursuivant le cyclage, plusieurs problèmes techniques empêchant de poursuivre sereinement la mesure. Cependant, aux vues des capacités mesurées lors des cycles complets (supérieures à  $3500 \text{ mAh.g}^{-1}$ ), il semble fort probable que cette perte soit effectivement réversible.

#### « $\text{Si}_{0,37}\text{Cu}_{0,63}$ »

Les électrodes plus riches en cuivre ont un comportement électrochimique totalement différent de ce qui a pu être décrit jusqu'à présent (Figure 4.16). Le silicium présent dans ces électrodes travaille sur une gamme bien plus faible de capacité ( $\approx 500 \text{ mAh.g}^{-1}$ , ce qui équivaut à environ  $100 \text{ mAh.g}^{-1}$  d'électrode). De plus, le rendement faradique est largement inférieur à celui du silicium seul lors des 70 premiers cycles. À noter que le rendement faradique du premier cycle est extrêmement faible, de l'ordre de 27 %. Ce mauvais résultat est principalement attribué à la grande quantité d'oxygène présente dans l'électrode (Figure 4.7) qui réagit avec le lithium pour former  $\text{Li}_2\text{O}$ , inactif dans ces conditions de potentiel. De plus, il semblerait que cette consommation d'oxygène soit progressive (sans doute en profondeur) et se poursuive lors des 100 premiers cycles, avant la stabilisation du rendement faradique.

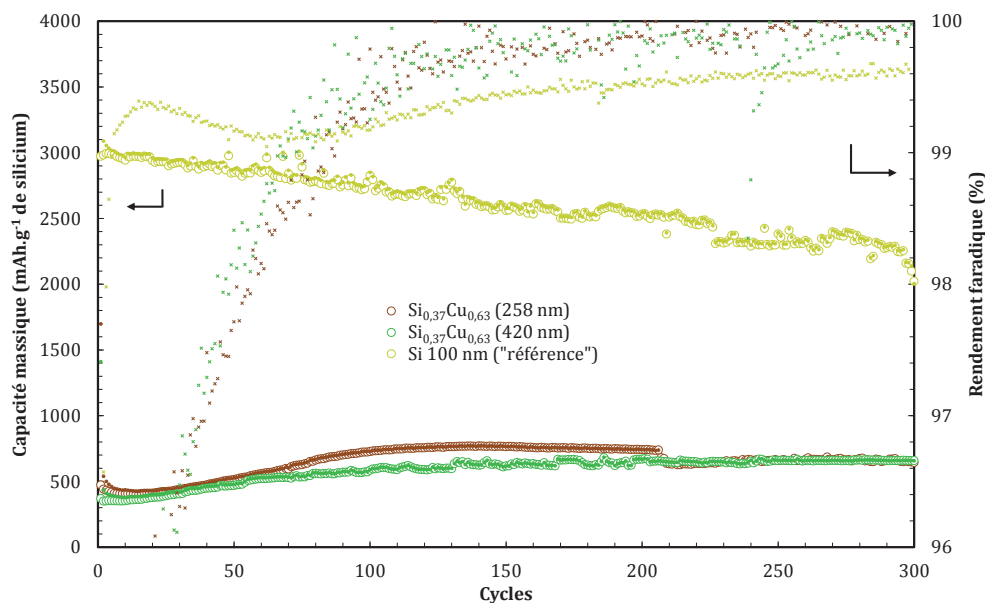


Figure 4.16 : Cyclabilité et rendement faradique d'électrodes  $\text{Si}_{0,37}\text{Cu}_{0,63}$  cyclées entre 0 et 1 V, à un régime de C/4, dans un électrolyte binaire avec 2 % VC.

Une partie de cette capacité irréversible a pu être récupérée en oxydant l'électrode jusqu'à 3 V (Figure 4.17). Cette capacité récupérée ( $800 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) équivaut à 77 % de la capacité irréversible générée par le premier cycle, et seulement 35 % de la capacité irréversible cumulée jusqu'au 100<sup>ème</sup> cycle. Entre 0 et 3 V, l'électrode cycle sur une capacité d'environ  $1100 \text{ mAh.g}^{-1}$  de silicium, de manière réversible. Cependant, la forte hystérésis mesurée semble indiquer que la grande quantité de cuivre nuit fortement à la diffusion du lithium. De plus, la présence d'oxygène dans l'électrode laisse supposer la présence de  $\text{SiO}_x$  et/ou  $\text{CuO}_x$  qui peuvent conduire à des mécanismes de conversion, connus pour générer une forte polarisation entre la charge et la décharge. Dans ces conditions, il est difficile de prévoir le comportement réel de la composition  $\text{Si}_{0,37}\text{Cu}_{0,63}$  non oxydée au sein d'une électrode à gradient de composition.

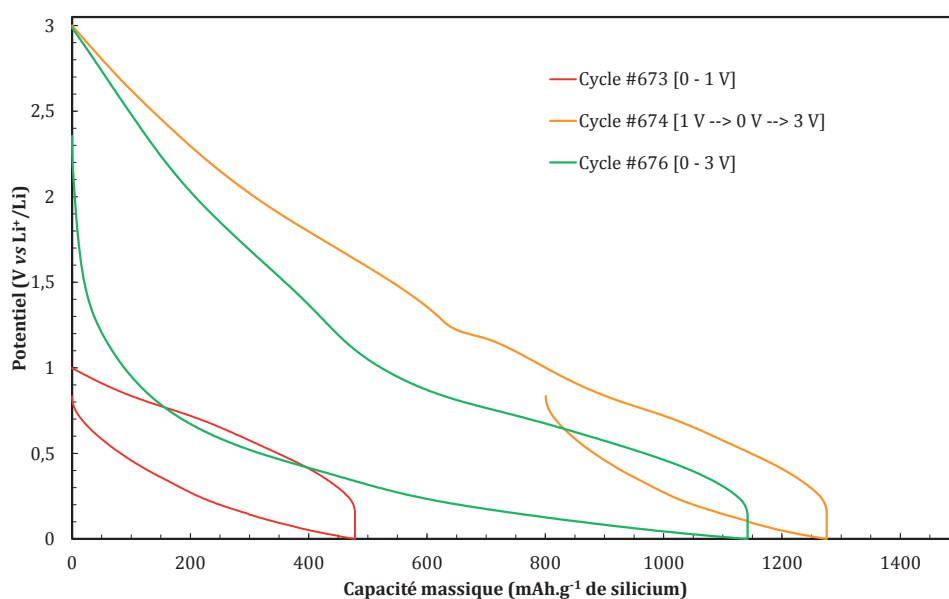


Figure 4.17 : Profils de tension d'une électrode  $\text{Si}_{0,37}\text{Cu}_{0,63}$  de 420 nm cyclée entre 0 et 1 V puis entre 0 et 3 V, à un régime de C/4, dans un électrolyte binaire avec 2 % VC.

### 4.3.3. Électrodes à gradient de composition

#### 4.3.3.1 Préparation

La préparation des électrodes à gradient de composition est réalisée par co-pulvérisation cathodique en modulant au cours du dépôt la puissance appliquée à la cible de cuivre. Quatre types d'électrode à gradient de composition ont été préparés selon un programme défini. Chaque programme est composé de 5 étapes :

1. Dépôt d'une couche de 50 nm de cuivre à la surface du substrat.
2. Dépôt du silicium à vitesse constante et diminution rapide de la puissance de la cible de cuivre de 25 à 20 W.
3. Dépôt du silicium à vitesse constante et diminution plus lente de la puissance de la cible de cuivre de 20 à 15 W.
4. Dépôt du silicium à vitesse constante et diminution encore plus lente de la puissance de la cible de cuivre de 15 à 5 W.
5. Arrêt du dépôt de cuivre et dépôt du silicium à vitesse constante.

Les deux premiers programmes ont été réalisés de telle sorte que la quantité de silicium soit équivalente à une couche mince de 100 nm et les deux derniers à une couche de 200 nm. La différence entre ces programmes provient du gradient de concentration en silicium (et donc en cuivre) plus progressif dans les programmes 2 et 4. Le Tableau 4.4 résume les conditions de dépôts.

Tableau 4.4 : Conditions de dépôt des électrodes SiCu à gradient de composition.

Étape		Programme 1		Programme 2		Programme 3		Programme 4	
		Si	Cu	Si	Cu	Si	Cu	Si	Cu
<b>1</b>	Durée (min)	<b>12,5</b>		<b>12,5</b>		<b>12,5</b>		<b>12,5</b>	
	Puissance (W)	0	25	0	25	0	25	0	25
<b>2</b>	Durée (min)	<b>2</b>		<b>3</b>		<b>4</b>		<b>6</b>	
	Puissance (W)	75	25 → 20	75	25 → 20	75	25 → 20	75	25 → 20
<b>3</b>	Durée (min)	<b>7</b>		<b>10,5</b>		<b>14</b>		<b>21</b>	
	Puissance (W)	75	20 → 15	75	20 → 15	75	20 → 15	75	20 → 15
<b>4</b>	Durée (min)	<b>24</b>		<b>36</b>		<b>48</b>		<b>72</b>	
	Puissance (W)	75	15 → 5	75	15 → 5	75	15 → 5	75	15 → 5
<b>5</b>	Durée (min)	<b>19,35</b>		<b>2,85</b>		<b>38,7</b>		<b>5,7</b>	
	Puissance (W)	75	0	75	0	75	0	75	0
Durée totale Si (min)		<b>52,35</b>		<b>52,35</b>		<b>104,7</b>		<b>104,7</b>	
Épaisseur Si (nm)		<b>100</b>		<b>100</b>		<b>200</b>		<b>200</b>	

### 4.3.3.2 Caractérisations chimiques

Les profils de concentration ont été analysés par spectroscopie Auger. La Figure 4.18 présente les résultats obtenus ainsi que les profils théoriques attendus, calculés à partir des vitesses de dépôt du silicium et du cuivre.

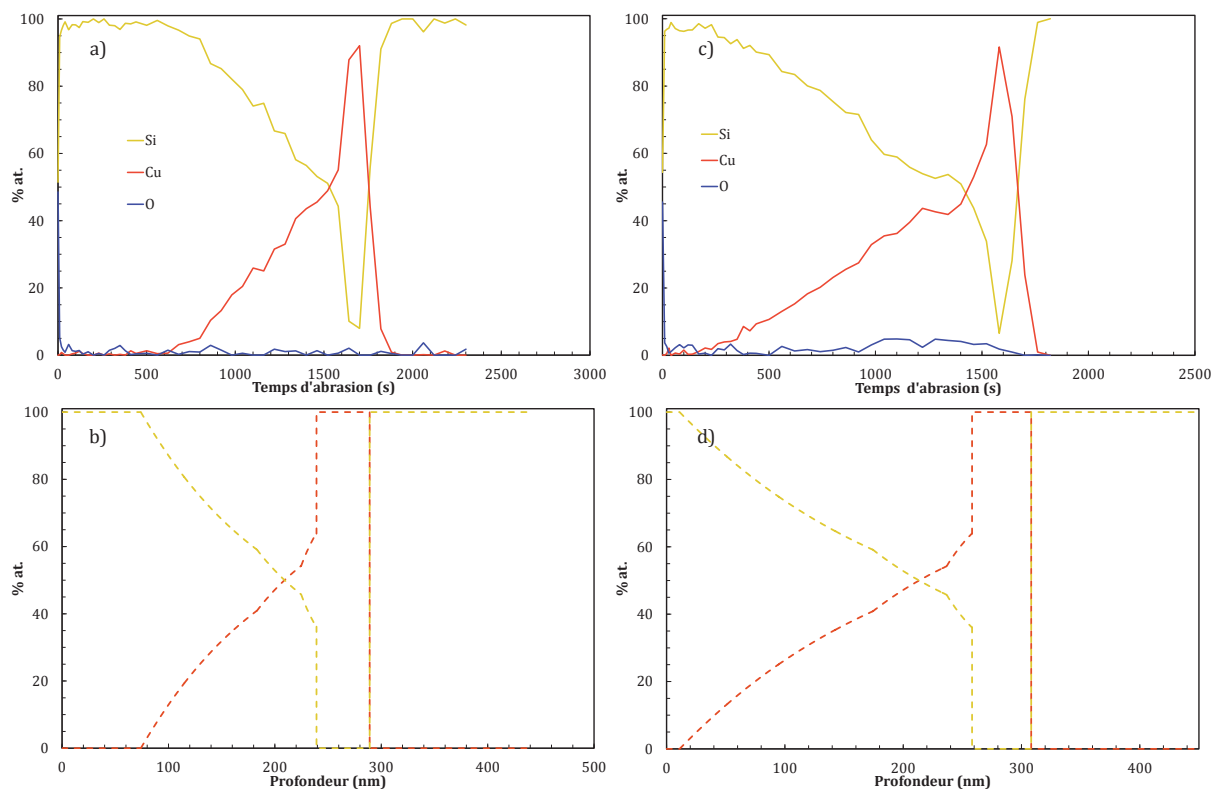


Figure 4.18 : Analyse élémentaire des électrodes à gradient de composition par spectroscopie Auger (a et c), ainsi que leurs profils théoriques respectifs attendus (b et d). Les figures a et b correspondent au programme 3 alors que les figures c et d correspondent au programme 4. Dans le cadre de cette analyse, les dépôts ont été réalisés sur un wafer de silicium par soucis de planéité.

La différence de gradient de concentration obtenu est clairement visible sur les mesures par spectroscopie Auger. Le programme 3 (équivalent au programme 1) donne un gradient plus important que le programme 4 (équivalent au programme 2). Ces mesures permettent aussi de confirmer l'absence d'oxygène dans ces couches minces. La couche de silicium et le composé SiCu pauvre en cuivre en périphérie agissent comme une barrière de diffusion à l'oxygène et protègent les zones riches en cuivre lors du passage à l'air.

### 4.3.3.3 Caractérisations électrochimiques

Les performances électrochimiques (notamment la cyclabilité) des électrodes à gradient de composition ont été comparées à celles du silicium pur. Leurs caractérisations ont été réalisées dans un électrolyte binaire avec 2 % VC, entre 0 et 1 V, à un régime de C/4. Les électrodes à gradient de composition sont notées EDx, avec x le programme employé pour leurs mises en œuvre (Tableau 4.4). Les électrodes ED1 et ED2 sont comparées à une électrode de silicium de 100 nm, alors que les électrodes ED3 et ED4, à une électrode de silicium de 200 nm. Pour information, la quantité de cuivre dans les électrodes ED1 et ED3 est de 22 % atomique, soit

39 % massique, alors que celle des électrodes ED2 et ED4 est de 31 % atomique, soit 50 % massique, sans prendre en compte la couche de cuivre initiale de 50 nm sur le substrat (étape 1, Tableau 4.4).

La Figure 4.19a montre que ces électrodes à gradient de composition (ED1 et ED2) ont une cyclabilité comparable à celle du silicium (100 nm) mais leur capacité est généralement inférieure. Néanmoins, leur rendement faradique est nettement supérieur à celui enregistré pour le silicium pur. L'augmentation du taux de cuivre tendant à améliorer le rendement faradique, mais au détriment de la capacité, Il est donc difficile de conclure quant à l'effet du cuivre sur le rendement faradique. La plus faible capacité mesurée dans le cas des électrodes à gradient de composition est associée à une polarisation à mi-charge qui augmente avec le taux de cuivre dans l'électrode (Figure 4.19b). Cette augmentation de polarisation à mi-charge provient uniquement d'une augmentation du potentiel de charge à mi-charge, le potentiel de décharge à mi-charge étant quasiment identique pour les 3 électrodes. La polarisation à mi-charge tend à légèrement augmenter dans le cas du silicium, alors qu'elle est plutôt constante pour les électrodes à gradient de composition. Les profils de tension de ces électrodes (Figure 4.20) montrent que les pertes de capacité lors du cyclage sont associées à un raccourcissement des 2 étapes d'insertion indiquant qu'une partie du silicium n'est plus actif dans ces conditions.



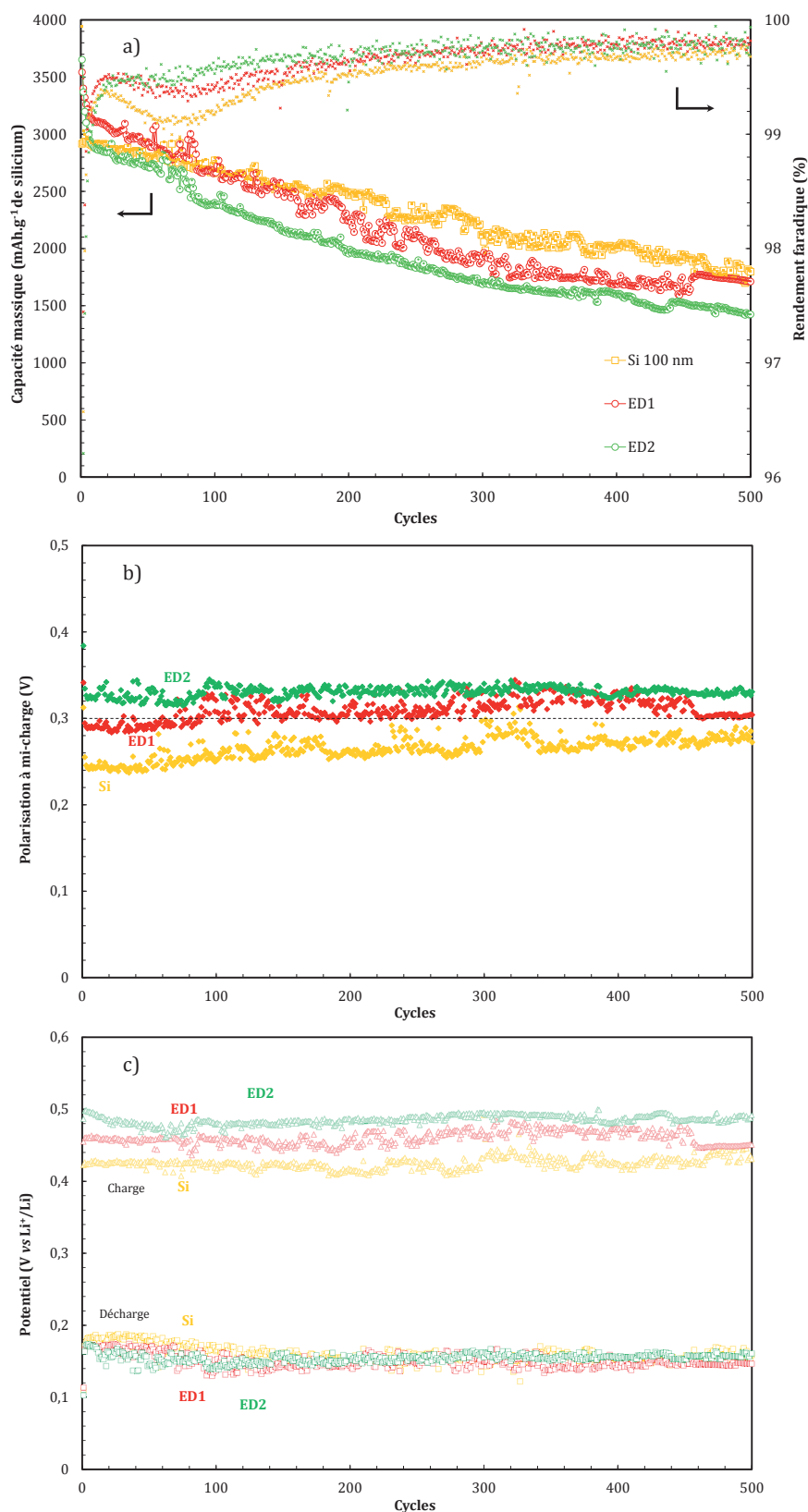


Figure 4.19 : Performances électrochimiques d'une couche mince de silicium de 100 nm, ainsi que des électrodes ED1 et ED2, en électrolyte binaire avec 2 % VC, entre 0 et 1 V, à un régime de C/4. a) Cyclabilité et rendement faradique ; b) Polarisation à mi-charge (correspondant à la différence du potentiel de charge à mi-charge et de décharge à mi-charge) ; c) Valeurs des potentiels de décharge à mi-charge et de charges à mi-charge. Les rendements faradiques lors du premier cycle des électrodes de silicium, ED1 et ED2 sont 74,0 %, 78,3 % et 73,2 %, respectivement.

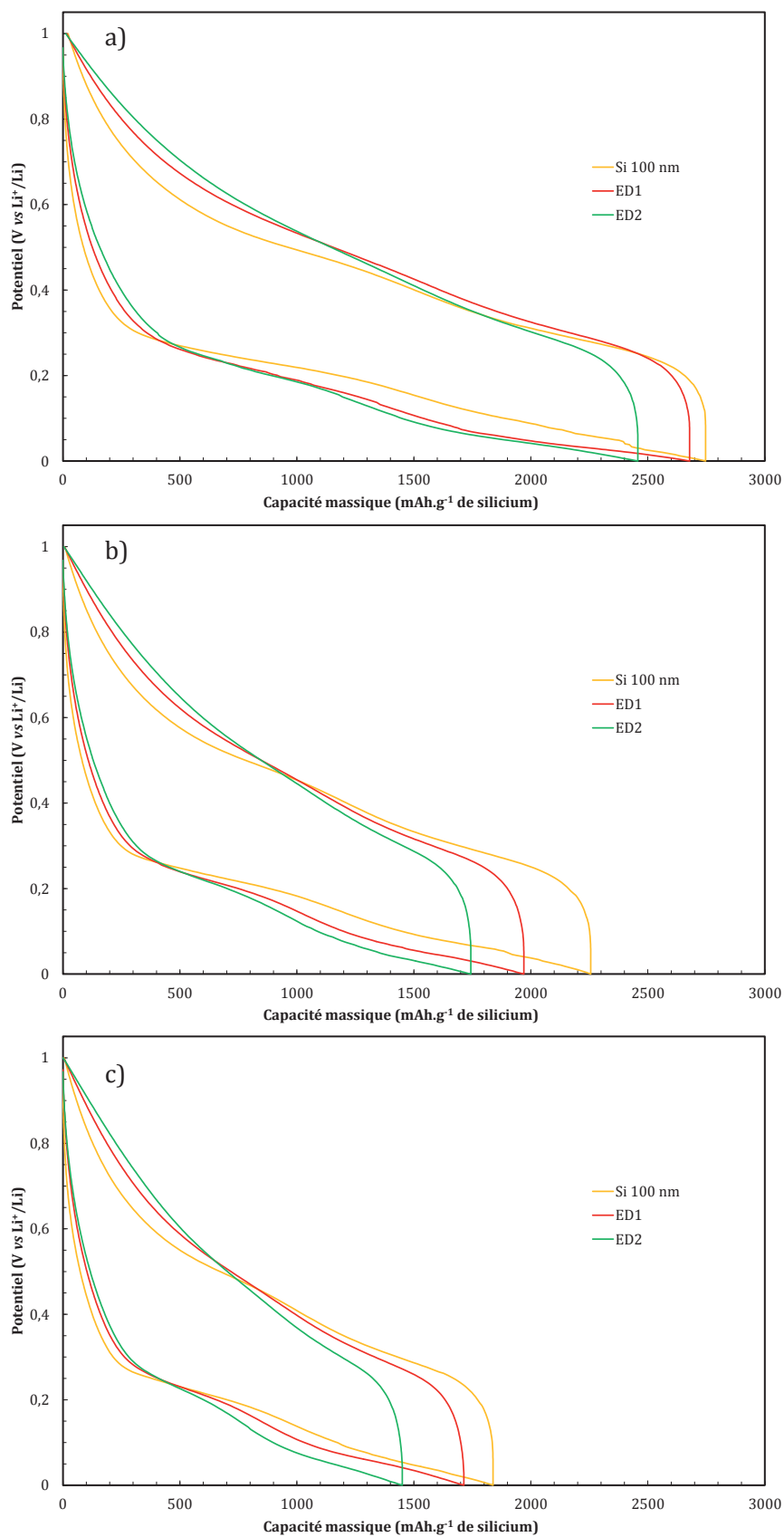


Figure 4.20 : Profils de tension d'électrodes SiCu à gradient de composition et de silicium dont l'épaisseur de silicium est de 100 nm, cyclées entre 0 et 1 V, à un régime de  $C/4$ , dans un électrolyte binaire avec 2 % VC. a) Cycle #100, b) cycle #300, c) cycle #500.

Dans le cas des électrodes comprenant une quantité équivalente de 200 nm de silicium, l'électrode à gradient de composition réalisée avec le programme 3 montre une cyclabilité et des capacités comparables à celles du silicium seul (Figure 4.21). De plus, son rendement faradique est nettement supérieur à celui du silicium, au moins lors des 200 premiers cycles. Sa polarisation à mi-charge est légèrement plus élevée que celle de la référence de silicium. Encore une fois, cette différence provient uniquement d'un potentiel de charge à mi-charge qui augmente avec la proportion de cuivre dans l'électrode. La Figure 4.22 montre que les profils de tension de l'électrode ED3 sont quasiment superposables à ceux du silicium en insertion. Une exception est visible au 100<sup>ème</sup> cycle (Figure 4.22a) où un saut de potentiel en insertion est mesuré dans le cas des électrodes contenant du cuivre. Il ne fait aucun doute que cette marche provient de la fermeture des fissures entraînant une hausse brutale de la polarisation, comme décrit au chapitre 2 de ce manuscrit. Il est intéressant de noter qu'au 100<sup>ème</sup> cycle, cette marche n'est plus clairement visible dans le cas du silicium seul (les cycles précédents montrent que cette marche était bien présente mais s'est rapidement estompée lors des 70 premiers cycles). Ceci pourrait indiquer que cette mise en forme particulière en présence de cuivre tend à ralentir la formation et/ou la propagation des fissures de plus grandes dimensions.

Afin de quantifier la perte irréversible de matière active (déconnexion électronique), un floating de 8 heures à 0 V en fin d'insertion a été réalisé sur ces électrodes, après un grand nombre de cycles. Les courants enregistrés en fin de floating sont comparables pour chaque électrode et de l'ordre de 0,1  $\mu\text{A}$  ( $< C/1000$ ). Les électrodes de silicium (100 nm et 200 nm) ont une perte<sup>20</sup> de capacité par cycle égale à 0,061 %/cycle. La perte de l'électrode ED1 a été quantifiée à 0,057 %/cycle, ce qui traduit une légère amélioration par rapport au silicium. Cependant, il est difficile d'attribuer ce léger gain à la mise en forme du fait que l'électrode ED1 a cyclé à des capacités plus faibles que la référence de silicium, lui permettant d'être légèrement moins endommagée. Par contre, la perte calculée pour l'électrode ED3 est significativement plus faible que celle du silicium, avec 0,041 %/cycle, et dans le même temps, les capacités de l'électrode ED3 ont été comparables avec celle du silicium tout au long du cyclage. Au-delà du 600<sup>ème</sup> cycle, les capacités de l'électrode ED3 ont même été significativement supérieures à celle du silicium. L'électrode ED4 présente également une perte réduite par rapport au silicium, avec 0,043 %/cycle. Ces résultats mettent en évidence qu'une partie de la perte de capacité globale par isolation électronique de la matière active provient d'une perte de contact à l'interface électrode / substrat. Cette perte de contact peut être limitée par la mise en forme présentée. Les différences de résultats obtenues entre ED1 et ED3 (qui sont identiques à un facteur d'échelle près) montre que l'épaisseur de la zone tampon<sup>00</sup> doit être considérée de manière absolue, et non pas relative comme cela a été fait dans ces travaux.

<sup>20</sup> La perte par cycle a été extrapolée à partir de la capacité réversible obtenue après un cycle comprenant un floating de 8 heures à 0 V ( $Q_n$ ) à l'issue de  $n$  cycles, et de la capacité théorique du silicium ( $Q_{th} = 3579 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) selon la relation suivante :

$$\text{Perte (\%/cycle)} = \frac{\frac{Q_{th} - Q_{fl}}{Q_{th}} \times 100}{n}$$

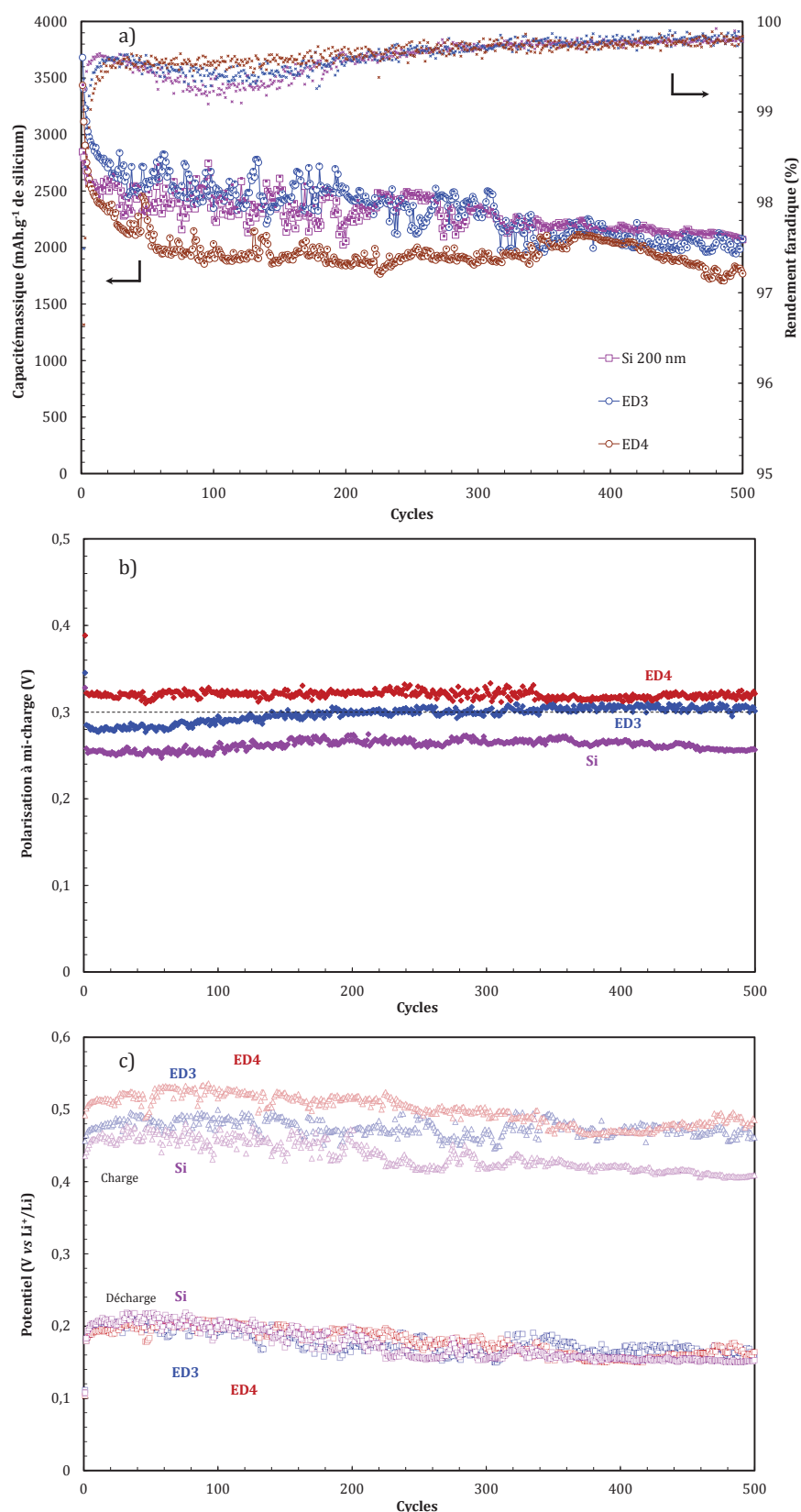


Figure 4.21 : Performances électrochimiques d'une couche mince de silicium de 200 nm, ainsi que des électrodes ED3 et ED4, en électrolyte binaire avec 2 % VC, entre 0 et 1 V, à un régime de C/4. a) Cyclabilité et rendement faradique ; b) Polarisation à mi-charge (correspondant à la différence du potentiel de charge à mi-charge et de décharge à mi-charge) ; c) Valeurs des potentiels de décharge à mi-charge et de charges à mi-charge. Les rendements faradiques lors du premier cycle des électrodes de silicium, ED3 et ED4 sont 82,7 %, 83,1 % et 79,3 %, respectivement.

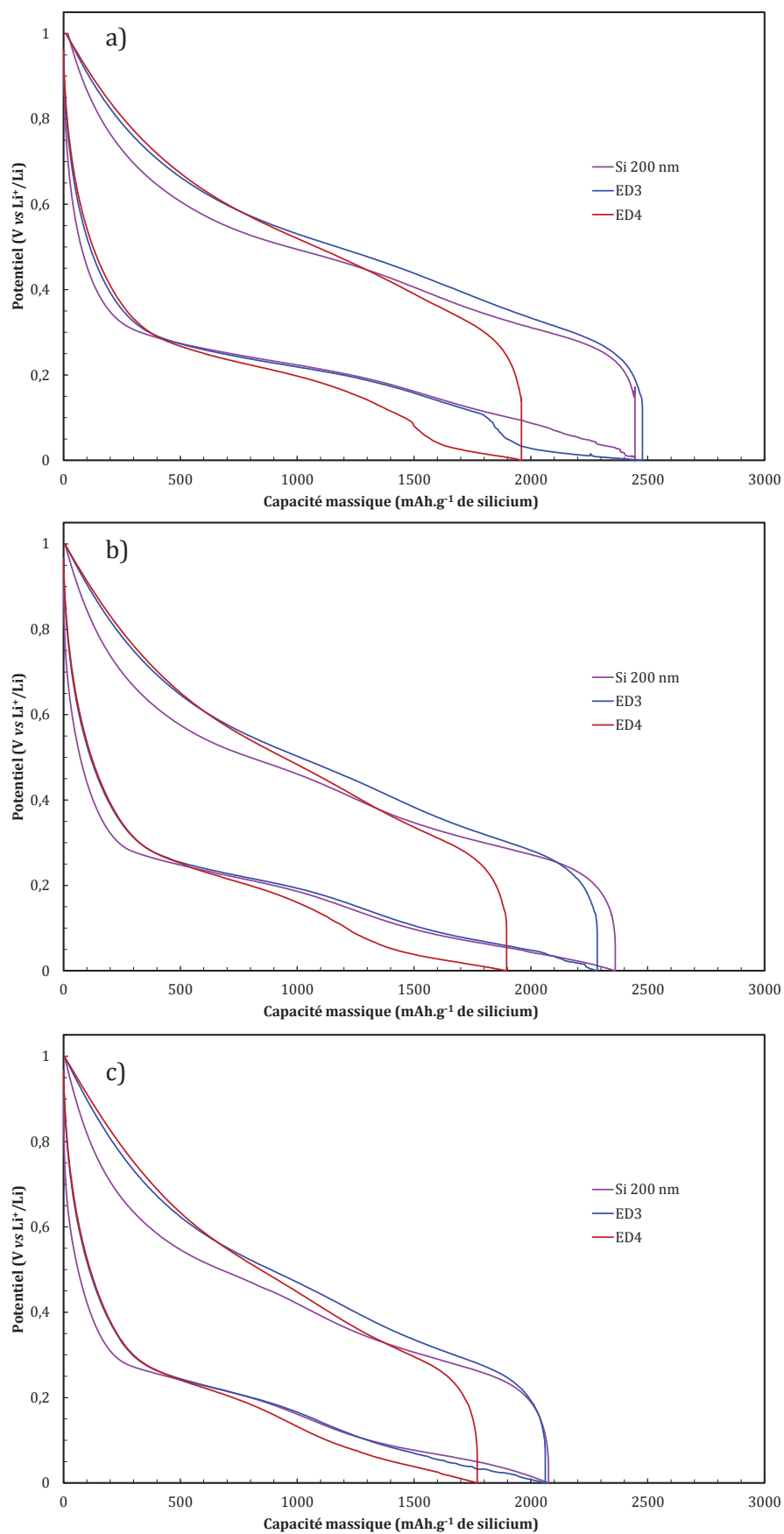


Figure 4.22 : Profils de tension d'électrodes SiCu à gradient de composition et de silicium dont l'épaisseur de silicium est de 200 nm, cyclées entre 0 et 1 V, à un régime de  $C/4$ , dans un électrolyte binaire avec 2 % VC. a) Cycle #100, b) cycle #300, c) cycle #500.

## 4.4. Conclusion

Le couplage du silicium avec un (ou plusieurs) matériau(x) est une voie largement étudiée pour améliorer les performances de ce matériau en électrolyte liquide, et principalement sa cyclabilité. Ceci est rendu possible par les fortes capacités spécifiques du silicium par rapport aux électrodes positives commercialement viables actuellement.

Il a été mis en évidence que la présence de cuivre dans le silicium tend à inhiber la formation de la phase cristalline  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , ou du moins, masque sa manifestation électrochimique. En effet, malgré une insertion allant jusqu'au dépôt de lithium à la surface de l'électrode, il n'a pas été possible de mettre en évidence un plateau significatif autour de 440 mV en extraction. De plus, l'ajout de cuivre empêche l'apparition de l'effet mémoire dans des conditions où il se manifeste pour le silicium pur. Il serait intéressant de déterminer si ces points positifs sont toujours vérifiés pour des concentrations plus faibles en cuivre, car la présence de cuivre tend à faire polariser l'électrode, notamment en extraction.

Les travaux menés sur les électrodes à gradient de composition montrent l'intérêt de contrôler l'interface entre la matière active et le substrat. Ainsi, en augmentant progressivement la proportion de matière inactive à proximité du collecteur de courant, il a été possible d'améliorer significativement la cyclabilité de l'électrode à gradient de composition, ainsi que la proportion de matière active électriquement connectée après un grand nombre de cycles. La co-pulvérisation permet de contrôler finement la composition et l'architecture de la couche tampon. Ces travaux menés sur des couches minces peuvent être transposables à un système de type microbatterie, mais pas dans le cas d'un accumulateur. À l'échelle de la particule, cette mise en forme avec un cœur riche en matériau inactif ne solutionnerait pas le problème de la réactivité des alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  vis-à-vis de l'électrolyte liquide, mis en évidence lors du 2<sup>ème</sup> chapitre de ce manuscrit.

## 4.5. Références bibliographiques

- [1]. Hatchard T. D., Obrovac M. N., Dahn J. R., **A Comparison of the Reactions of the SiSn, SiAg, and SiZn Binary Systems with L3i**, *Journal of The Electrochemical Society* (2006), 153 (2), p. A282.
- [2]. Hatchard T. D., Dahn J. R., **Electrochemical Reaction of the SiAg Binary System with Li**, *Journal of The Electrochemical Society* (2005), 152 (7), p. A1445.
- [3]. Wu C.-H., Hung F.-Y., Lui T.-S., Chen L.-H., **Effects of Ag doping and annealing on the charge-discharge characteristics of  $\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{0.4}$  thin film anode**, *Thin Solid Films* (2013), 544, p. 28.
- [4]. Shih Y.-T., Wu C.-H., Hung F.-Y., Lui T.-S., Chen L.-H., **A study at room temperature and 55°C on the charge-discharge characteristics of  $\text{Si}_{(100-x)}\text{Al}_x$  thin film anode for Li-ion batteries**, *Surface and Coatings Technology* (2013), 215, p. 79.
- [5]. Sharma S. K., Kim M.-S., Kim D. Y., Yu J.-S., **Al nanorod thin films as anode electrode for Li ion rechargeable batteries**, *Electrochimica Acta* (2013), 87, p. 872.
- [6]. Zhang L., Song X., Wang F., Hu Q., Sun Z., Yang S., Wang L., Sun S., **The electrochemical properties of Al-Si-Ni alloys composed of nanocrystal and metallic glass for lithium-ion battery anodes**, *Journal of Solid State Electrochemistry* (2012), 16 (6), p. 2159.
- [7]. Linping Z., Feifei L., Xianlei S., Pu L., Fei W., Zhanbo S., Xuepeng L., Xiaoping S., **Effects of the phase constitution and microstructure on the electrochemical properties of melt-spun  $\text{Al}_{88-x}\text{Si}_{12}\text{Mn}_x$  anode materials for lithium-ion batteries**, *Journal of Applied Electrochemistry* (2012), 42 (10), p. 843.
- [8]. Krishnan R., Lu T. M., Koratkar N., **Functionally strain-graded nanoscoops for high power Li-ion battery anodes**, *Nano letters* (2011), 11 (2), p. 377.
- [9]. Pan H., Zhang J., Chen Y., Zhuo X., Yang Y., **In-situ dilatometric study of Metal/Si multilayer film electrodes**, *Thin Solid Films* (2010), 519 (2), p. 778.
- [10]. Fleischauer M. D., Obrovac M. N., Dahn J. R., **Al-Si Thin-Film Negative Electrodes for Li-Ion Batteries**, *Journal of The Electrochemical Society* (2008), 155 (11), p. A851.
- [11]. Chen L. B., Xie J. Y., Yu H. C., Wang T. H., **Si-Al thin film anode material with superior cycle performance and rate capability for lithium ion batteries**, *Electrochimica Acta* (2008), 53 (28), p. 8149.
- [12]. Hamon Y., Brousse T., Jousse F., Topart P., Buvat P., Schleich D. M., **Aluminum negative electrode in lithium ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2001), 97-98, p. 185.
- [13]. Edfouf Z., Cuevas F., Latroche M., Georges C., Jordy C., Hézèque T., Caillon G., Jumas J. C., Sougrati M. T., **Nanostructured Si/Sn-Ni/C composite as negative electrode for Li-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2011), 196 (10), p. 4762.
- [14]. Thakur M., Isaacson M., Sinsabaugh S. L., Wong M. S., Biswal S. L., **Gold-coated porous silicon films as anodes for lithium ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2012), 205, p. 426.
- [15]. Andreas N., Robert A. H., Werner W., **The formation and properties of amorphous silicon as negative electrode reactant in lithium systems**, *Journal of Power Sources* (2003), 119-121, p. 95.
- [16]. Wolfenstine J.,  **$\text{CaSi}_2$  as an anode for lithium-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2003), 124, p. 241.
- [17]. Xin W., Zhao J., Ge D., Ding Y., Li Y., Endres F., **Two-dimensional  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  films with variable composition made via multilayer colloidal template-guided ionic liquid electrodeposition**, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* (2013), 15 (7), p. 2421.
- [18]. Wang J., Du N., Song Z., Wu H., Zhang H., Yang D., **Synthesis of SiGe-based three-dimensional nanoporous electrodes for high performance lithium-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2013), 229, p. 185.
- [19]. Abel P., Chockla A., Lin Y.-M., Holmberg V., Harris J., Korgel B., Heller A., Mullins C., **Nanostructured  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  for Tunable Thin Film Lithium-Ion Battery Anodes**, *ACS nano* (2013), 7 (3), p. 2249.
- [20]. Song T., Cheng H., Choi H., Lee J.-H., Han H., Lee D., Yoo D., Kwon M.-S., Choi J.-M., Doo S., Chang H., Xiao J., Huang Y., Park W., Chung Y.-C., Kim H., Rogers J., Paik U., **Si/Ge double-layered nanotube array as a lithium ion battery anode**, *ACS nano* (2012), 6 (1), p. 303.
- [21]. Hwang C.-M., Park J.-W., **Electrochemical characterizations of multi-layer and composite silicon-germanium anodes for Li-ion batteries using magnetron sputtering**, *Journal of Power Sources* (2011), 196 (16), p. 6772.



- [22]. Hwang C.-M., Park J.-W., **Electrochemical properties of Si-Ge-Mo anode composite materials prepared by magnetron sputtering for lithium ion batteries**, *Electrochimica Acta* (2011), 56 (19), p. 6737.
- [23]. Hwang C.-M., Lim C.-H., Park J.-W., **Evaluation of Si/Ge multi-layered negative film electrodes using magnetron sputtering for rechargeable lithium ion batteries**, *Thin Solid Films* (2011), 519 (7), p. 2332.
- [24]. Yan J. M., Huang H. Z., Zhang J., Yang Y., **The study of Mg<sub>2</sub>Si/carbon composites as anode materials for lithium ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2008), 175, p. 547.
- [25]. Seung-Wan S., Kathryn A. S., Ronald P. R., Gregory A. R., Elton J. C., **Electrochemical Studies of Nanocrystalline Mg<sub>2</sub>Si Thin Film Electrodes Prepared by Pulsed Laser Deposition**, *Journal of The Electrochemical Society* (2003), 150, p. A121.
- [26]. Xiao X., Wang J. S., Liu P., Sachdev A. K., Verbrugge M. W., Haddad D., Balogh M. P., **Phase-separated silicon-tin nanocomposites for high capacity negative electrodes in lithium ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2012), 214, p. 258.
- [27]. Al-Maghrabi M. A., Thorne J. S., Sanderson R. J., Byers J. N., Dahn J. R., Dunlap R. A., **A Combinatorial Study of the Sn-Si-C System for Li-Ion Battery Applications**, *Journal of The Electrochemical Society* (2012), 159 (6), p. A711.
- [28]. Kwon Y., Cho J., **High capacity carbon-coated Si<sub>70</sub>Sn<sub>30</sub> nanoalloys for lithium battery anode material**, *Chemical communications (Cambridge, England)* (2008), (9), p. 1109.
- [29]. Suzuki M., Suzuki J., Sekine K., Takamura T., **Li insertion/extraction characteristics of a vacuum-deposited Si-Sn two-component film**, *Journal of Power Sources* (2005), 146 (1-2), p. 452.
- [30]. Hatchard T. D., Dahn J. R., **Study of the Electrochemical Performance of Sputtered Si<sub>1-x</sub>Sn Films**, *Journal of The Electrochemical Society* (2004), 151 (10), p. A1628.
- [31]. Hatchard T. D., Obrovac M. N., Dahn J. R., **Electrochemical Reaction of the Si<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub> Binary System with Li**, *Journal of The Electrochemical Society* (2005), 152 (12), p. A2335.
- [32]. Dong H., Ai X. P., Yang H. X., **Carbon/Ba-Fe-Si alloy composite as high capacity anode materials for Li-ion batteries**, *Electrochemistry Communications* (2003), 5, p. 952.
- [33]. Kim Y.-L., Lee H.-Y., Jang S.-W., Lim S.-H., Lee S.-J., Baik H.-K., Yoon Y.-S., Lee S.-M., **Electrochemical characteristics of Co-Si alloy and multilayer films as anodes for lithium ion microbatteries**, *Electrochimica Acta* (2003), 48 (18), p. 2593.
- [34]. Fabrice M. C., Dominique D., Yaser A.-L., Isobel J. D., **Investigation of CrSi<sub>2</sub> and MoSi<sub>2</sub> as anode materials for lithium-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2012), 202, p. 269.
- [35]. Yang B., He Y. P., Irsa J., Lundgren C. A., Ratchford J. B., Zhao Y. P., **Effects of composition-dependent modulus, finite concentration and boundary constraint on Li-ion diffusion and stresses in a bilayer Cu-coated Si nano-anode**, *Journal of Power Sources* (2012), 204, p. 168.
- [36]. Murugesan S., Harris J. T., Korgel B. A., Stevenson K. J., **Copper-Coated Amorphous Silicon Particles as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries**, *Chemistry of Materials* (2012), 24 (7), p. 1306.
- [37]. McDowell M. T., Woo Lee S., Wang C., Cui Y., **The effect of metallic coatings and crystallinity on the volume expansion of silicon during electrochemical lithiation/delithiation**, *Nano Energy* (2012), 1 (3), p. 401.
- [38]. Joyce C., Trahey L., Bauer S. A., Dogan F., Vaughey J. T., **Metallic Copper Binders for Lithium-Ion Battery Silicon Electrodes**, *Journal of The Electrochemical Society* (2012), 159 (6), p. A909.
- [39]. He Y., Yang B., Yang K., Brown C., Ramasamy R., Wang H., Lundgren C., Zhao Y., **Designing Si-based nanowall arrays by dynamic shadowing growth to tailor the performance of Li-ion battery anodes**, *Journal of Materials Chemistry* (2012), 22 (17), p. 8294.
- [40]. He Y., Wang Y., Yu X., Li H., Huang X., **Si-Cu Thin Film Electrode with Kirkendall Voids Structure for Lithium-Ion Batteries**, *Journal of the Electrochemical Society* (2012), 159 (12), p. A2076.
- [41]. Sethuraman V. A., Kowolik K., Srinivasan V., **Increased cycling efficiency and rate capability of copper-coated silicon anodes in lithium-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2011), 196 (1), p. 393.
- [42]. Saito M., Nakai K., Yamada T., Takenaka T., Hirota M., Kamei A., Tasaka A., Inaba M., **Si thin platelets as high-capacity negative electrode for Li-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2011), 196 (16), p. 6637.
- [43]. Chen H., Xiao Y., Wang L., Yang Y., **Silicon nanowires coated with copper layer as anode materials for lithium-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2011), 196 (16), p. 6657.
- [44]. Au M., He Y., Zhao Y., Ghassemi H., Yassar R. S., Garcia-Diaz B., Adams T., **Silicon and silicon-copper composite nanorods for anodes of Li-ion rechargeable batteries**, *Journal of Power Sources* (2011), 196 (22), p. 9640.

- [45]. Nguyen C. C., Song S.-W., **Characterization of SEI layer formed on high performance Si-Cu anode in ionic liquid battery electrolyte**, *Electrochemistry Communications* (2010), 12 (11), p. 1593.
- [46]. Pengjian Z., Geping Y., Xuefeng H., Zhanlin Y., Yulin M., Zhenguo G., **Synthesis and electrochemical performance of Si/Cu and Si/Cu/graphite composite anode**, *Materials Chemistry and Physics* (2007), 104, p. 444.
- [47]. Yanna N., Baofeng W., Jun Y., Xianxia Y., Zifeng M., **Cu<sub>5</sub>Si-Si/C composites for lithium-ion battery anodes**, *Journal of Power Sources* (2006), 153, p. 371.
- [48]. Taeho M., Chunjoong K., Byungwoo P., **Electrochemical performance of amorphous-silicon thin films for lithium rechargeable batteries**, *Journal of Power Sources* (2006), 155, p. 391.
- [49]. Kim J. W., Ryu J. H., Lee K. T., Oh S. M., **Improvement of silicon powder negative electrodes by copper electroless deposition for lithium secondary batteries**, *Journal of Power Sources* (2005), 147 (1-2), p. 227.
- [50]. Xinyan Y., Chang Y. A., **A thermodynamic analysis of the Cu-Si system**, *Journal of Alloys and Compounds* (2000), 308,
- [51]. Kang H. K., Lee S. R., Cho W. I., Won Cho B., **Effect of multilayer structure on cyclic performance of Si/Fe anode electrode in lithium-ion secondary batteries**, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* (2013), 15 (5), p. 1569.
- [52]. Choi J.-A., Kim D.-W., Bae Y.-S., Song S.-W., Hong S.-H., Lee S.-M., **Electrochemical and interfacial behavior of a FeSi<sub>2.7</sub> thin film electrode in an ionic liquid electrolyte**, *Electrochimica Acta* (2011), 56 (27), p. 9818.
- [53]. Kim J.-B., Lim S.-H., Lee S.-M., **Structural Change in Si Phase of Fe/Si Multilayer Thin-Film Anodes during Li Insertion/Extraction Reaction**, *Journal of The Electrochemical Society* (2006), 153 (3), p. A455.
- [54]. Kim J.-B., Jun B.-S., Lee S.-M., **Improvement of capacity and cyclability of Fe/Si multilayer thin film anodes for lithium rechargeable batteries**, *Electrochimica Acta* (2005), 50 (16-17), p. 3390.
- [55]. Kim J.-B., Lee H.-Y., Lee K.-S., Lim S.-H., Lee S.-M., **Fe/Si multi-layer thin film anodes for lithium rechargeable thin film batteries**, *Electrochemistry Communications* (2003), 5 (7), p. 544.
- [56]. Heon-Young L., Sung-Man L., **Graphite-FeSi alloy composites as anode materials for rechargeable lithium batteries**, *Journal of Power Sources* (2002), 112, p. 649.
- [57]. Wang G. X., Sun L., Bradhurst D. H., Zhong S., Dou S. X., Liu H. K., **Innovative nanosize lithium storage alloys with silica as active centre**, *Journal of Power Sources* (2000), 88, p. 278.
- [58]. Bruijn S., van de Kruijs R. W. E., Yakshin A. E., Bijkerk F., **In-situ study of the diffusion-reaction mechanism in Mo/Si multilayered films**, *Applied Surface Science* (2011), 257 (7), p. 2707.
- [59]. Hwang C.-M., Park J.-W., **Investigation of Si-M (M = Mo, Ti, or V) negative electrodes fabricated using RF/DC magnetron sputtering for lithium ion batteries**, *Surface and Coatings Technology* (2010), 205, p. S439.
- [60]. Hwang C.-M., Lim C.-H., Yang J.-H., Park J.-W., **Electrochemical properties of negative SiMo<sub>x</sub> electrodes deposited on a roughened substrate for rechargeable lithium batteries**, *Journal of Power Sources* (2009), 194 (2), p. 1061.
- [61]. Myung-Hoon K., Young-Jae K., Jung-Yeul K., You-Ki L., Ascencio J., Jong-Wan P., **Electrochemical characteristics of Si/Mo multilayer anode for Li ion batteries**, *Revista mexicana de física* (2007), 53, p. 17.
- [62]. Wang F., Xu S., Zhu S., Peng H., Huang R., Wang L., Xie X., Chu P. K., **Ni-coated Si microchannel plate electrodes in three-dimensional lithium-ion battery anodes**, *Electrochimica Acta* (2013), 87, p. 250.
- [63]. Suh S. S., Yoon W. Y., Lee C. G., Kwon S. U., Kim J. H., Matulevich Y., Kim Y. U., Park Y., Jeong C. U., Chan Y. Y., Kang S. H., **Implementation and Characterization of Silicon Anode with Metal Alloy Inactive Matrix for Lithium-Ion Secondary Batteries**, *Journal of the Electrochemical Society* (2013), 160 (4), p. A751.
- [64]. Yong-Ning Z., Wen-Jing L., Hua-Jun C., Chang L., Long Z., Zhengwen F., **Nanostructured NiSi thin films as a new anode material for lithium ion batteries**, *Electrochemistry Communications* (2011), 13, p. 546.
- [65]. Wang X., Wen Z., Liu Y., **A novel nanosized silicon-based composite as anode material for high performance lithium ion batteries**, *Electrochimica Acta* (2011), 56 (3), p. 1512.
- [66]. Wang D., Yang Z., Li F., Wang X., Liu D., Wang P., He D., **Performance of Si-Ni nanorod as anode for Li-ion batteries**, *Materials Letters* (2011), 65 (21-22), p. 3227.
- [67]. Usui H., Shibata M., Nakai K., Sakaguchi H., **Anode properties of thick-film electrodes prepared by gas deposition of Ni-coated Si particles**, *Journal of Power Sources* (2011), 196 (4), p. 2143.

- [68]. Du N., Fan X., Yu J., Zhang H., Yang D., **Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>-Si nanowires on Ni foam as a high-performance anode of Li-ion batteries**, *Electrochemistry Communications* (2011), 13 (12), p. 1443.
- [69]. Min-Sik P., Yong-Ju L., Rajendran S., Min-Sang S., Hyun-Seok K., Jai-Young L., **Electrochemical properties of Si/Ni alloy-graphite composite as an anode material for Li-ion batteries**, *Electrochimica Acta* (2005), 50, p. 5561.
- [70]. Wang G. X., Sun L., Bradhurst D. H., Zhong S., Dou S. X., Liu H. K., **Nanocrystalline NiSi alloy as an anode material for lithium-ion batteries**, *Journal of Alloys and Compounds* (2000), 306, p. 249.
- [71]. Wang Y. H., He Y., Xiao R. J., Li H., Aifantis K. E., Huang X. J., **Investigation of crack patterns and cyclic performance of Ti-Si nanocomposite thin film anodes for lithium ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2012), 202, p. 236.
- [72]. Yoo-Sung L., Jong-Hyuk L., Yeon-Wook K., Yang-Kook S., Sung-Man L., **Rapidly solidified Ti-Si alloys/carbon composites as anode for Li-ion batteries**, *Electrochimica Acta* (2006), 52,
- [73]. Il-seok K., **Si/TiN Nanocomposites Novel Anode Materials for Li-Ion Batteries**, *Electrochemical and Solid-State Letters* (1999), 3, p. 493.
- [74]. Li H., Bai H., Tao Z., Chen J., **Si-Y multi-layer thin films as anode materials of high-capacity lithium-ion batteries**, *Journal of Power Sources* (2012), 217, p. 102.
- [75]. Cao F. F., Deng J. W., Xin S., Ji H. X., Schmidt O. G., Wan L. J., Guo Y. G., **Cu-Si nanocable arrays as high-rate anode materials for lithium-ion batteries**, *Advanced materials* (2011), 23 (38), p. 4415.
- [76]. Zuo P., Yin G., **Si-Mn composite anodes for lithium ion batteries**, *Journal of Alloys and Compounds* (2006), 414 (1-2), p. 265.
- [77]. Yin J., Wada M., Yamamoto K., Kitano Y., Tanase S., Sakai T., **Micrometer-Scale Amorphous Si Thin-Film Electrodes Fabricated by Electron-Beam Deposition for Li-Ion Batteries**, *Journal of The Electrochemical Society* (2006), 153 (3), p. A472.
- [78]. Phan V. P. Etude et developpement de couches minces de type Si<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub> pour une utilisation comme électrode négative dans les microbatteries Li-ion. *Université Bordeaux I*, 2010.
- [79]. Phan V. P., Pecquenard B., Le Cras F., **High-Performance All-Solid-State Cells Fabricated With Silicon Electrodes**, *Advanced Functional Materials* (2012), 22 (12), p. 2580.
- [80]. Pollak E., Salitra G., Baranchugov V., Aurbach D., **In Situ Conductivity, Impedance Spectroscopy, and Ex Situ Raman Spectra of Amorphous Silicon during the Insertion Extraction of Lithium**, *Journal of Physical Chemistry C* (2007), 111, p. 11437.



## *Conclusion générale*

Malgré de nombreux efforts de la part des différents acteurs de la recherche industrielle et académique, les performances électrochimiques du silicium restent insuffisantes pour qu'il soit intégré sereinement en tant qu'électrode négative dans un accumulateur commercial à électrolyte liquide. Bien que la plupart des études se concentrent souvent à limiter les effets des variations volumiques pour maintenir l'intégrité de l'électrode, de plus en plus de travaux visent à stabiliser l'interface électrode / électrolyte liquide, et notamment la SEI. Une partie de ces travaux de thèse ont visé à comprendre les interactions entre l'électrode et l'électrolyte liquide et leurs conséquences.

Plusieurs études ont montré que l'utilisation d'additifs de passivation (tels que le VC et le FEC) permet d'améliorer significativement les performances des électrodes à base de silicium, notamment en terme de cyclabilité. Cependant, les mécanismes d'action de ces additifs ne sont pas connus. Lors de cette thèse, il a été possible de préciser ces mécanismes tout en mettant en évidence l'effet néfaste d'une SEI de mauvaise qualité sur l'évolution morphologique et les performances électrochimiques du silicium. Il s'avère donc que la SEI formée en l'absence de VC est fortement perméable à l'électrolyte, ayant pour conséquence de générer en continu des produits de dégradation de l'électrolyte. Une partie de ces produits se retrouve dans les fissures et est piégée au sein de la matière active lors des cycles expansion / contraction, ce qui conduit à une isolation électronique de cette dernière. En présence de VC, la SEI formée est plus passivante. Le VC n'empêche pas la fissuration 'primaire' du film de silicium au premier cycle (qui n'est pas dommageable à sa cyclabilité), mais permet de former une SEI qui accompagne plus facilement les variations volumiques tout en restant imperméable à l'électrolyte pour les fissures de petites dimensions (de l'ordre du nm). Le VC limite ainsi l'accumulation de la SEI au sein de la matière active, et prévient de fait son isolation électronique. Il s'avère cependant que cette SEI formée en présence de VC n'est pas totalement passivante. Les variations volumiques conduisent à sa détérioration et il apparaît que le VC est consommé en permanence. Ainsi, l'épuisement du VC au sein de l'électrolyte conduit à une chute soudaine de capacité. Bien que le VC ait une influence prépondérante sur la cyclabilité d'électrode de silicium, les autres solvants ont montré avoir une influence non négligeable sur cette dernière : pour une quantité de VC donnée, la suppression du PC dans la formulation de l'électrolyte a diminué significativement la cyclabilité du silicium. Le silicium a également montré sa forte sensibilité à l'autodécharge lorsqu'il est mis en contact avec un électrolyte liquide. Les compositions d'électrolyte utilisées dans ces travaux de thèse (ainsi que dans la plupart des travaux mentionnés dans la littérature) sont directement importées des recherches réalisées sur le graphite. Or, ce matériau ne subit pas les mêmes contraintes que le silicium. La recherche d'une formulation d'électrolyte adaptée semble donc être indispensable à la maîtrise de ce matériau pour une application en accumulateur Li-ion. La mise au point d'une étape de formation adaptée n'est pas non plus à exclure malgré les résultats peu concluants obtenus lors de ces travaux.

L'utilisation de couches minces de silicium et d'additif de passivation a permis d'obtenir une cyclabilité suffisante pour mettre en évidence un phénomène déjà observé dans les accumulateurs au nickel : l'effet mémoire. Un cyclage répété entre des bornes réduites de potentiels conduit en effet à une chute de capacité qui s'avère être réversible lorsque suffisamment de lithium est extrait du silicium. Le paramètre prépondérant au déclenchement de l'effet mémoire est la quantité de lithium insérée dans l'électrode. Ainsi, si une quantité de lithium suffisante est insérée, une chute progressive de la capacité est observée caractérisée par une insertion et une extraction du lithium de moins en moins efficace et accompagnée par une évolution du profil électrochimique. Ce phénomène a clairement été mis en évidence avec l'apparition de la phase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , mais également pour une composition riche en lithium n'ayant visiblement pas conduit à la formation de cette phase. Cet effet mémoire peut néanmoins être évité en dimensionnant les électrodes de telle sorte que le silicium ne travaille pas au-dessus d'une capacité de l'ordre de  $2000 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Cependant, ce compromis peut être problématique dans le cas du silicium pré-lithié ou si une proportion de matière inactive non négligeable entre dans la composition de l'électrode. L'effet mémoire a été mis en évidence sur des couches minces de silicium en électrolyte liquide et en empilement tout solide. Il est donc très probable que cet effet mémoire puisse se manifester sur des électrodes composites à base de silicium. Sa prise en compte dans le dimensionnement de l'accumulateur ou du microaccumulateur, et du BMS est donc indispensable.

Dans le cas des microaccumulateurs, le germanium se présente comme une alternative au silicium de par sa forte capacité spécifique, ses bonnes propriétés de conduction ionique et électronique, ainsi que sa mise en œuvre aisée par pulvérisation cathodique. Le surcoût engendré par le germanium (bien plus onéreux que le silicium) n'est pas un réel problème du fait de la très faible quantité de matière utilisée dans ces systèmes. Ses principaux avantages par rapport au silicium sont une tenue aux forts courants plus importante du fait des bonnes propriétés de conduction et d'une meilleure cyclabilité en électrolyte liquide. Cependant, il souffre de certains inconvénients pouvant être rédhibitoire quant à son utilisation en microaccumulateurs. Dans un premier temps, il travaille à des potentiels légèrement plus élevés que ceux du silicium. Ceci peut être problématique pour une application nécessitant une tension minimale de fonctionnement. Ensuite, s'il est destiné à être utilisé au maximum de sa capacité, une cristallisation aléatoire de la phase  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$  peut intervenir. Ceci est sans conséquence sur la cyclabilité, mais cela se traduirait par une perte notable d'énergie du fait de la polarisation associée à l'amorphisation de cette phase. Enfin, le germanium présente également un effet mémoire, plus prononcé que le silicium. Ces problèmes sont propres au matériau et doivent être pris en compte dans le fonctionnement d'un potentiel microaccumulateur.

Lors des précédents chapitres, il a été possible de déterminer en quoi les fortes variations volumiques sont un point de départ à divers problèmes, notamment à l'interface électrode / électrolyte liquide. D'autres problèmes tels que les contraintes de cisaillement générées à l'interface électrode / substrat sont fortement susceptibles de conduire à la décohésion de la matière active. Pour limiter cette altération, un procédé original a été mis en œuvre pour

préparer des électrodes à composition graduelle avec du silicium et du cuivre (qui, rappelons-le, est un élément inactif vis-à-vis du lithium). Parmi les différents matériaux envisageables pour la matrice inactive, le cuivre a été choisi car il possède une bonne conductivité électronique, il est facile à mettre en œuvre par pulvérisation cathodique, il est disponible en grande quantité et son coût est raisonnable. Il a ainsi été possible d'obtenir une diminution de 33 % de la perte de matière active par cycle (moyennée sur plus de 700 cycles) par rapport au silicium seul, montrant l'intérêt potentiel de cette approche. Ces recherches ont également été l'occasion de mettre en évidence une modification de certaines propriétés du silicium lorsque celui-ci est mélangé à une relativement faible proportion de cuivre (19 % atomique). Il a, par exemple, été impossible de faire cristalliser le silicium en présence de cuivre, malgré un dépôt électrochimique de lithium à la surface de l'électrode. De plus, en présence de cuivre, le silicium n'est plus sujet à l'effet mémoire. Par la suite, il serait intéressant de déterminer jusqu'à quelle proportion minimale en cuivre ces propriétés sont conservées, afin de minimiser la polarisation induite par le cuivre, et maximiser la capacité spécifique. Ces résultats peuvent être applicables aussi bien pour les accumulateurs que les microaccumulateurs.



## Remerciements

Bien que cette thèse soit le fruit d'une collaboration entre le CEA (LITEN) et le CNRS (ICMCB), l'essentiel du travail a été réalisé au sein de ce dernier. En ce sens, je tiens à remercier Claude DELMAS, ainsi que Mario MAGLIONE pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire dont la qualité égale sa réputation.

Ce doctorat n'aurait pu avoir lieu sans la confiance quasi aveugle de mes directeurs de thèse, Brigitte PECQUENARD et Frédéric LE CRAS, qui ont su trouver le bon équilibre entre encadrement et autonomie. J'ai énormément appris à leurs côtés, et pour toutes ces raisons, je tiens à les remercier très sincèrement.

Je souhaite également remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir pris le temps d'évaluer ce travail : Mario MAGLIONE (pour avoir présidé le jury, pour l'ensemble des discussions très constructives que nous avons pu avoir, pour son accessibilité et son humanité), Laure MONCONDUIT et Saïd SADKI (pour la qualité de leurs rapports ainsi que des échanges que nous avons pu avoir), Cécile TESSIER et Patrice SIMON (pour nos discussions très constructives et formatrices).

Une thèse offre aussi l'opportunité d'interagir avec de nombreux spécialistes. Je souhaite ainsi exprimer toute ma reconnaissance aux personnes qui ont apportées leurs contributions à ces travaux : Lionel TEULE-GAY pour la mise en œuvre de couches minces, Lucile MARTIN, Dominique FOIX et Hervé MARTINEZ (AFM, XPS), Sonia BUFFIÈRE (MEB), Alexandre MONTANI (FIB), Michel LAYAHE (Auger), François WEILL (MET), Rodolphe DECOURT (mesures électriques), Bertrand GUILLAUME (atelier) et Séverine INGUANEZ (VBA).

L'environnement de travail est un paramètre prépondérant à la réussite de travaux de recherche. Ces 3 années passées au groupe 2 (matériaux et batteries) ont été l'occasion d'évoluer au sein d'une belle équipe. Pour leur accueil et leur gentillesse au quotidien, je souhaite donc remercier Laurence, Liliane, Marie, Dany, Cathy, Sabine, Michel M. (pour nos interminables discussions passionnées et passionnantes), Philippe V., Philippe D. et Mickael. J'ai également eu la chance de croiser la route d'une bonne team de non-perm' : Rafik (*wanted dead or alive*), Laurent P. (*je ne comprends toujours pas ta volta ;)* ), Gérôme (*cathode ou anode ?*), Hideyuki (*the first guy I met !*), Mathieu (*qui a fait un carton*), Jean-Marcel (*et l'épopée de la voie de VMP*), Melissa (*Niark !*), Kaïs (*notre « mètre » étalon*), Christophe (*Mr Chocobon*), Aurore (*la broyeuse de vertèbres*), Estelle (*c'est sale !*), Émilie (*la terreur des couloirs...*), Nicoco (*juste un doigt*), Antoine (*Casper*), Laurent C. alias JP (*whiskas ?*), Shashi (*great guy !*), Alexis (*Caliméro platinum !*), Ilyas (*LN<sub>2</sub> FTW*) et Manu (*Ctrl+Alt+Suppr*). Mention spéciale pour mes collègues de bureau : Delphine (*la montagne, ou pas*), Vincent D. (*qui s'y frotte s'y pique*), Stéphane C. (*Coco l'asticot*), Vincent P. (*Mmmhh ...*) et Florian (*la place est chaude*). D'une manière plus générale, mais non moins sincère, je souhaite remercier l'ensemble de l'ICMCB, et notamment Sandrine, Stéphane T. et Erix pour leur gentillesse. Parmi tous ces collègues, certains sont devenus bien

plus ... je pense notamment à Lionel (*traître !*), Nono (*traître bis*), Philippe VEBER (*traître ter ...*), Oliv' (*dat flash*), Cédric (« *oh b\*\*\*\*\* !* »), Élodie (*Poussinnette*), et l'irremplaçable Ben (*oh non ... !*).

Ces 3 ans à Bordeaux m'ont également permis de croiser des gens formidables (Pinou, Stéphane H., Bibi, Corot, Vrag, David, Florent FISCHER) que je souhaite simplement remercier d'être là. Je tiens également à remercier Katia, Aurélien, Fabien et Damien pour m'avoir permis de ne pas mettre de côté ma passion pour la musique durant ces 3 années.

Je remercie également ma famille, et principalement ma Maman, mon Papa, mon Pépé et Jean-Phi, pour leur amour et leur soutien indéfectible. Je leur dédie ce manuscrit. Enfin, je remercie Amélia, simplement pour être elle-même et pour sa présence au quotidien.

### Résumé :

Le silicium se présente comme un bon candidat d'électrode négative pour améliorer la densité d'énergie des accumulateurs Li-ion ou rendre les microaccumulateurs compatibles avec le procédé de brasure à refusion qui nécessite un recuit à 260 °C. En effet, il présente une forte capacité spécifique ( $3759 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) et sa température de fusion est élevée ( $1410^\circ\text{C}$ ). Néanmoins, de fortes variations volumiques se produisent lors du processus de lithiation/délithiation pouvant atteindre 280 %, ce qui constitue un frein majeur à son développement. Ces travaux de thèse se focalisent sur l'étude approfondie du comportement électrochimique du silicium préparé sous forme de couche mince par pulvérisation cathodique. Cette nanostructuration limite la décrépitation de la matière active, et évite l'utilisation de charges et de liants. Ainsi, elle permet d'étudier plus finement le comportement intrinsèque du matériau et révèle des phénomènes en général non détectables avec les électrodes composites.

### Mots clés :

- |                |               |                 |
|----------------|---------------|-----------------|
| • Accumulateur | • Lithium-ion | • Silicium      |
| • Électrolyte  | • SEI         | • Effet mémoire |
- 

Title: Study of silicon (and germanium) thin films as negative electrode for lithium-ion (micro)battery.

### Abstract:

Silicon which has a theoretical capacity of  $3579 \text{ mAh.g}^{-1}$  and low insertion/deinsertion potentials is one of the most promising candidates to replace graphite as a negative electrode in lithium-ion batteries. Moreover, silicon could replace lithium in microbatteries to make them compatible with the solder-reflow. However, this high capacity associated with a dense material leads to high volumetric variations which are a starting point to various issues resulting in poor cycle performances. During this thesis, electrochemical behavior of silicon is evaluated on thin films electrodes. This allows avoiding the use of binder and charges, and it leads to better cycle performances which emphasizes slow phenomenon, not yet measurable on conventional composite electrode.

### Keywords:

- |               |               |                 |
|---------------|---------------|-----------------|
| • Battery     | • Lithium-ion | • Silicon       |
| • Electrolyte | • SEI         | • Memory effect |